

THESE

présentée

DEVANT L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD-LYON

pour obtenir

le grade de DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Marcel ASTIER

COMPORTEMENT DES PARTICULES
SUBMICRONIQUES DE DIOXYDE DE TITANE
AU COURS DU FRITTAGE ISOTHERME

Soutenue le 9 novembre 1972 devant la Commission d'Examen

MM

S.J. TEICHNER

Président

Ch. EYRAUD

M. PRETTRE

Examineurs

A. ACCARY

P. VERGNON

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552611_0008

THESE

présentée

DEVANT L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD-LYON

pour obtenir

le grade de DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Marcel ASTIER

COMPORTEMENT DES PARTICULES
SUBMICRONIQUES DE DIOXYDE DE TITANE
AU COURS DU FRITTAGE ISOTHERME

Soutenue le 9 novembre 1972 devant la Commission d'Examen

MM

S.J. TEICHNER

Président

Ch. EYRAUD

M. PRETTRE

Examineurs

A. ACCARY

P. VERGNON

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD

LYON

Président : M. le Professeur J. BOIDIN
1er Vice-Président : M. le Professeur R. TOURAINE
2ème Vice-Président : M. P. PONCET, Maître Assistant
3ème Vice-Président : M. D. SETTELEN, Etudiant

UNITES D'ENSEIGNEMENT ET DE RECHERCHE

UNITES

DIRECTEURS

U.E.R. médicale Grange-Blanche	M. le Professeur D. GERMAIN
U.E.R. médicale Alexis Carrel	M. le Professeur C. GIROD
U.E.R. médicale LYON-Nord	M. le Professeur A. BERTOYE
U.E.R. médicale LYON-Sud-Ouest	M. le Professeur L. TOLOT
U.E.R. des Sciences Pharmaceutiques	M. M. CARRAZ, Maître de Conférences agrégé
U.E.R. des Techniques de Réadaptation	N.
U.E.R. de Biologie Humaine	M. J.C. CZYBA, Maître de Conférence agrégé
U.E.R. d'Education Physique et Sportive	M. A. MILLON, Professeur E.P.S.
U.E.R. des Sciences Odontologiques	M. R. VINCENT
U.E.R. de Mathématiques	M. le Doyen J. BRACONNIER
U.E.R. de Physique	M. le Professeur M. DUFAY
U.E.R. de Chimie et Biochimie	M. le Professeur D. GAUTHERON
U.E.R. des Sciences de la Nature	M. le Professeur L. DAVID
U.E.R. de Biodynamique et Psychopédagogie	M. R. FONTANGES, Maître de Conférences
U.E.R. de Physique Nucléaire	M. le Professeur A. SARAZIN
U.E.R. de Mécanique	M. le Professeur J. MATHIEU
Observatoire	M. le Professeur J.H. BIGAY
Institut Universitaire de Technologie 1	M. le Professeur B. POUYET
Institut Universitaire de Technologie 2	M. J. GALLET

Secrétaire Général : M.P. IZAUTE

AVANT-PROPOS

Le présent travail a été effectué à l'Institut de Recherches sur la Catalyse. Avant de l'exposer, je suis heureux de remercier toutes les personnes qui ont permis sa réalisation.

J'exprime tout d'abord ma reconnaissance à Monsieur le Professeur M. PRETTRE, Directeur de cet Institut pour la bienveillance avec laquelle il m'a accueilli dans ses laboratoires.

Monsieur le Professeur S.J. TEICHNER qui a judicieusement orienté et guidé mes travaux, m'a permis de les poursuivre en me confiant une tâche d'enseignement dans son service ; je l'en remercie tout particulièrement.

Je remercie Monsieur le Professeur Ch. EYRAUD, qui a bien voulu me faire l'honneur de faire partie de la commission d'examen, pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail.

Monsieur le Professeur A. ACCARY, Directeur du Laboratoire de Métallurgie de l'Université de Clermont-Ferrand a accepté de juger ce travail, je le remercie sincèrement de l'honneur qu'il me fait.

Il m'est agréable de remercier Monsieur P. VERGNON, Chargé de Recherche au C.N.R.S., pour les nombreuses discussions et critiques dont il m'a fait bénéficier et pour l'aide constante qu'il m'a toujours apporté. Je suis particulièrement heureux qu'il ait accepté de faire partie du jury.

Je veux également remercier tous ceux qui m'ont aidé dans la réalisation de ce travail ; en particulier, le service de microscopie électronique de Monsieur le Professeur M. PAVANS DE CECCATTY, Messieurs G. BRULA et B. POMMIER, ainsi que les différents services de l'Institut de Recherches sur la Catalyse dont l'aide m'a été particulièrement précieuse.

Je remercie également tous mes camarades de l'Institut de Recherches sur la Catalyse et du Laboratoire de Thermodynamique et Cinétique Chimique de l'Université Claude Bernard ; je ne peux malheureusement les citer tous et les prie de m'en excuser.

Enfin, je remercie tout particulièrement Monsieur le Professeur G. KUCZYNSKI de l'Université de Notre-Dame (Indiana) pour l'intérêt qu'il a manifesté aux travaux effectués par notre équipe sur le frittage des oxydes très divisés. La fructueuse discussion qu'il a eu la gentillesse de nous accorder lors d'un passage en France m'a été particulièrement utile dans l'orientation de mon travail et je suis très heureux de pouvoir lui exprimer toute ma gratitude.

SOMMAIRE

	Pages
INTRODUCTION.....	1
<u>CHAPITRE I</u> : GENERALITES SUR LE FRITTAGE.....	3
1. Introduction.....	3
2. Modèles géométriques et lois cinétiques associées au frittage de particules sphériques.....	3
3. Rôle des défauts ponctuels et interprétation du coef- ficient expérimental de diffusion.....	5
4. Remarque sur la signification de l'énergie d'activa- tion de diffusion.....	7
<u>CHAPITRE II</u> : MATIERES PREMIERES ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES.....	11
1. Matières premières.....	11
2. Techniques expérimentales.....	14
2.1. Etude cinétique isotherme du retrait des comprî- més.....	14
2.2. Etude de l'évolution texturale des comprimés....	15
<u>CHAPITRE III</u> : RESULTATS EXPERIMENTAUX.....	17
1. Etude du frittage du dioxyde de titane pur.....	17
1.1. Echantillon de surface spécifique de $10,6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ constitué de particules sphériques de mêmes tailles.....	17
1.2. Echantillon de surface spécifique de $13 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ constitué de particules polyédriques de dimen- sions irrégulières.....	20
1.3. Echantillons de surfaces spécifiques comprises entre 66 et $194 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$	21
2. Etude du frittage du dioxyde de titane contenant des ions hétérovalents.....	25
2.1. Echantillons contenant des ions Ga^{3+}	25
2.2. Echantillons contenant des ions Sb^{5+}	27
2.3. Echantillons contenant des ions Nb^{5+}	31
3. Résumé et conclusions.....	32

	Pages
<u>CHAPITRE IV</u> : MODELES THEORIQUES ET LOIS CINETIQUES ASSOCIES AU FRITTAGE DE PARTICULES DE DIMENSIONS SUBMICRONIQUES...	35
1. Cas des grosses particules. Formation d'un col.....	38
2. Cas de particules submicroniques. Pas de formation d'un col.....	40
<u>CHAPITRE V</u> : DISCUSSION GENERALE.....	45
1. Première étape linéaire.....	45
2. Deuxième étape linéaire.....	47
CONCLUSIONS GENERALES.....	51
BIBLIOGRAPHIE.....	53

INTRODUCTION

Le terme frittage est utilisé pour désigner la transformation d'un solide à l'état pulvérulent en un solide massif, généralement plus dense que la poudre initiale, cette transformation se produisant à une température inférieure à celle de fusion du solide.

En l'absence de forces extérieures appliquées à la poudre (frittage sous charge), le transport de matière nécessaire à la formation de zones de jonction entre des particules est dû aux forces de tension superficielle ⁽¹⁾. Comme le système évolue dans le sens d'un abaissement de l'énergie superficielle et que cette énergie est proportionnelle à la surface du solide, il faut donc s'attendre à une augmentation de l'aptitude au frittage quand la taille des grains diminue.

De plus, lorsque le rapport surface-volume croît, le nombre d'atomes ou ions en position superficielle devient important ainsi que les tensions internes dues à la courbure des particules. L'étude du frittage de solides très divisés doit donc permettre la mise en évidence des propriétés qui n'auraient pu être décelées sur des particules plus grosses.

Le premier stade du frittage est caractérisé par la formation et le développement des zones de jonctions interparticulaires qui sont généralement accompagnés d'un rapprochement des centres des particules se traduisant, pour un échantillon compact de poudre, par une variation de ses dimensions linéaires. Pour ce premier stade, les premières observations effectuées sur des systèmes géométriques simples ⁽²⁾ ont montré qu'il était possible de déduire d'un modèle décrivant convenablement le système, des équations reliant au temps la variation d'un paramètre géométrique de ce système.

Les poudres de métaux ou d'oxydes utilisées en frittage sont généralement constituées de particules dont le diamètre est supérieur au micron. La méthode du réacteur à flamme ^(3, 4) permet de préparer des particules d'oxydes dont la taille moyenne varie entre quelques centaines et quelques milliers d'Ångströms. L'étude du taux de variation des dimensions linéaires ou taux de retrait d'échantillons confectionnés avec ces particules, a montré que pendant la première étape du frittage, les lois cinétiques habituellement vérifiées n'étaient plus applicables ^(5, 6).

Le but de ce travail est d'étudier et d'essayer d'interpréter le comportement au cours du frittage de particules de dioxyde de titane (anatase) de dimensions submicroniques.

La grande aptitude au frittage des particules étudiées a nécessité la mise au point d'un mode opératoire très strict permettant d'effectuer une étude isotherme. Aussi, après un rappel de généralités sur le frittage, la technique expérimentale du "chauffage éclair" est décrite de manière assez détaillée.

L'étude cinétique du retrait de comprimés ainsi que l'étude de leur évolution texturale à l'aide de la microscopie électronique et des isothermes d'adsorption et de désorption physique d'azote, montrent un comportement singulier de particules de dimensions submicroniques qui conduit à proposer de nouveaux modèles pour le frittage de solides très divisés. Les équations cinétiques correspondant à ces modèles ont été établies. Elles permettent de discuter les mécanismes de transport de matière qui contrôlent le retrait au début du frittage.

CHAPITRE I

GENERALITES SUR LE FRITTAGE

1. INTRODUCTION

Le terme frittage est habituellement utilisé pour désigner les procédés qui permettent d'obtenir par chauffage, mais sans passer par le point de fusion, un solide massif à partir d'une poudre. D'une manière plus générale, ce terme peut être employé pour désigner l'ensemble des phénomènes qui conduisent à une diminution de l'énergie libre d'un système par diminution de sa surface. Celle-ci entraîne la variation d'au moins un paramètre géométrique du système.

L'utilisation d'un modèle pour décrire le système permet de relier au temps la variation d'un de ces paramètres géométriques.

Il faut remarquer que seuls les modèles géométriques simples permettent d'obtenir de telles relations et, par conséquent, les résultats expérimentaux ne peuvent être interprétés que si le système étudié correspond étroitement au modèle.

2. MODELES GEOMETRIQUES ET LOIS CINETIQUES ASSOCIEES AU FRITTAGE DE PARTICULES SPHERIQUES

La première relation quantitative est due à FRENKEL ⁽⁷⁾ qui, après avoir décrit le système à l'aide de deux sphères sécantes, a établi la loi de variation, en fonction du temps, du rayon de la zone de jonction formée entre deux sphères, en supposant que le solide se comporte comme un matériau visqueux déformé sous l'action de la tension superficielle.

La validité de l'équation proposée par FRENKEL a été vérifiée par KUCZYNSKI ⁽²⁾ pour le frittage de sphères de verre en contact avec une surface plane. Par contre, cette relation ne s'applique plus dans le cas des métaux ou des oxydes. Considérant alors que sous des surfaces de courbures différentes, les concentrations en lacunes sont différentes, KUCZYNSKI suppose qu'un transport de matière peut se faire à l'intérieur du solide sous l'effet du gradient de concentration ainsi créé ⁽⁸⁾.

La formation des zones de jonction entre des particules sphériques, qui constitue la première étape du frittage, peut s'accompagner du rapprochement des centres de ces particules. Le taux de retrait linéaire d'un échantillon compact de poudre peut alors s'exprimer en fonction du rayon x de la zone de jonction et du rayon R des particules comme le montre par exemple la figure 1.

$$\frac{\Delta L}{L_0} = \frac{x^2}{2R^2} \quad (1)$$

Dans cette expression, ΔL représente le retrait linéaire, c'est-à-dire la différence entre la longueur initiale L_0 de l'échantillon et sa longueur à l'instant t .

Il est alors possible à l'aide de l'équation (1) d'exprimer le taux de retrait linéaire dans la toute première étape du frittage en fonction du temps. Des équations cinétiques traduisant cette première étape ont été proposées par divers auteurs. Ces équations diffèrent essentiellement par les hypothèses faites sur les chemins de migration des lacunes, mais la forme générale de ces équations est la même. Le taux de retrait s'exprime en fonction du temps par une relation du type :

$$\frac{\Delta L}{L_0} = (K D t)^n \quad (2)$$

Dans cette expression, K est une constante qui dépend en particulier des paramètres géométriques du système et des voies d'écoulement des lacunes, D est un coefficient apparent de diffusion et n un exposant qui dépend essentiellement du mécanisme de frittage envisagé.

L'étude de l'évolution en fonction du temps du taux de retrait linéaire d'échantillons portés à différentes températures permet, après la détermination de n d'avoir accès à l'énergie apparente d'activation du phénomène en portant le logarithme de $\frac{\Delta L}{L_0} \cdot \frac{1}{t^n}$ en fonction de l'inverse de la température absolue. Cette énergie apparente d'activation E est reliée à l'énergie apparente d'activation de diffusion Q . Cette relation est établie de la manière suivante : l'équation (2) s'écrit :

$$\frac{\Delta L}{L_0} \cdot \frac{1}{t^n} = (K D)^n \quad (2')$$

D'autre part, le coefficient de diffusion varie avec la température selon la loi

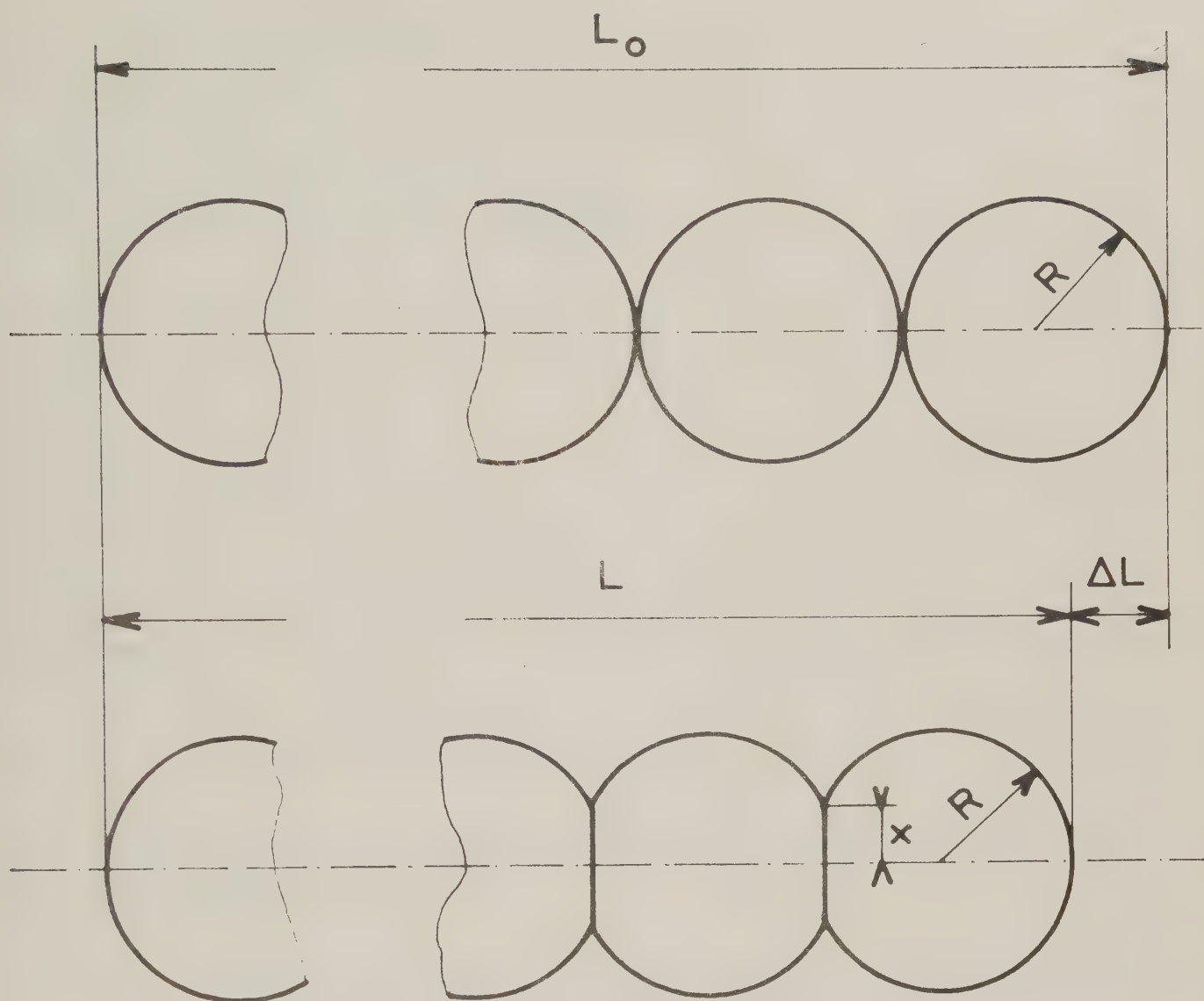


Figure 1 : Représentation d'un comprimé par un ensemble de sphères.

d'Arrhénius :

$$D = D_0 \exp \left(\frac{-Q}{RT} \right)$$

d'où

$$\frac{\Delta L}{L_0} \frac{1}{t^n} = (K D_0)^n \exp \left(\frac{-nQ}{RT} \right)$$

$$\ln \left(\frac{\Delta L}{L_0} \frac{1}{t^n} \right) = n \ln K + n \ln D_0 - \frac{nQ}{RT}$$

et

$$\frac{d \ln \left(\frac{\Delta L}{L_0} \frac{1}{t^n} \right)}{d \left(\frac{1}{T} \right)} = - \frac{nQ}{R}$$

nQ représente la valeur de l'énergie expérimentale d'activation E , il vient donc :

$$Q = \frac{E}{n} \quad (3)$$

3. ROLE DES DEFECTS PONCTUELS ET INTERPRETATION DU COEFFICIENT EXPERIMENTAL DE DIFFUSION

Au cours du frittage, le transport de matière s'effectue par migration des atomes ou des ions qui constituent le solide. Cette migration ne peut se produire que par l'intermédiaire des défauts ponctuels présents dans le solide.

Dans le cas des métaux, par exemple, le coefficient de diffusion D qui apparaît dans les équations cinétiques est voisin, mais non identique ⁽⁹⁾ au coefficient d'autodiffusion déterminé par la méthode des traceurs radioactifs. L'accord entre les valeurs déterminées à partir d'expériences de frittage et celles déterminées à l'aide des traceurs est en général bon ^(10, 11, 12).

Dans le cas des oxydes si les équations cinétiques ont été encore vérifiées, une difficulté se présente dans l'interprétation du coefficient de diffusion. En effet, deux espèces doivent diffuser simultanément pour assurer un transport de matière. Le coefficient expérimental, qui peut être éventuellement déterminé à l'aide des équations cinétiques, est un coefficient apparent de

diffusion. De la même manière, l'énergie expérimentale d'activation est une énergie apparente d'activation.

Il est possible de montrer dans le cas simple d'un oxyde ionique MO stoechiométrique et ne contenant que des défauts de SCHOTTKY que le coefficient apparent de diffusion s'exprime en fonction des coefficients d'autodiffusion des cations et des anions par une relation analogue à la relation de NERNST pour les électrolytes. En effet, les flux de cations et d'anions dans une direction x s'expriment respectivement par les relations :

$$\phi_M = - D_M C_M \left(\frac{\partial C_M}{\partial x} \right) + D_M C_M \frac{2E}{kT} \quad (4)$$

$$\phi_O = - D_O C_O \left(\frac{\partial C_O}{\partial x} \right) - D_O C_O \frac{2E}{kT} \quad (5)$$

D_M et D_O sont les coefficients de diffusion des espèces diffusantes (anions et cations), C_M et C_O leurs concentrations respectives, E le champ électrique créé par le déplacement relatifs des ions au cours de leur migration, $\frac{\partial C_M}{\partial x}$ et $\frac{\partial C_O}{\partial x}$ les gradients de concentration (proportionnels aux gradients de potentiel chimique).

Si l'oxyde ne contient que des défauts de SCHOTTKY et que de plus, il n'y a aucun écart à la stoechiométrie :

$$C_O = C_M = K_S^{1/2}$$

où $K_S = C_O \cdot C_M$ est la constante de SCHOTTKY.

Pour maintenir la stoechiométrie, il faut que les flux des anions et des cations soient identiques au flux de matière ϕ qui s'exprime alors, après avoir éliminé le champ E entre les équations (4) et (5), par la relation :

$$\phi = - \frac{D_M D_O}{D_M + D_O} \left(\frac{\partial K_S}{\partial x} \right)$$

Si l'un des deux coefficients, D_M par exemple, est très supérieur à l'autre, le flux ne s'exprime plus qu'en fonction de l'espèce qui diffuse le plus lentement :

$$\phi \approx - D_O \left(\frac{\partial K_S}{\partial x} \right)$$

L'énergie apparente d'activation est alors l'énergie d'activation de diffusion de l'espèce la plus lente.

Cependant, la plupart des oxydes peuvent présenter des écarts notables par rapport à la composition stoechiométrique. Ces écarts résultent soit de l'équilibre du solide avec l'oxygène de la phase gazeuse, soit de l'incorporation d'ions étrangers de valence différente à l'intérieur de son réseau. REIJNEN ⁽¹³⁾ a discuté l'influence de l'écart à la stoechiométrie sur l'aptitude au frittage des oxydes en déterminant le rapport entre le flux émis par un pore cylindrique dans un solide stoechiométrique et le flux émis par le même pore dans un solide dont la non-stoechiométrie est contrôlée par l'addition de différentes teneurs en ions hétérovalents. KUCZYNSKI ⁽¹⁴⁾ a également discuté ce problème en tenant compte, de plus, de l'intervention de la phase gazeuse. Il arrive à la conclusion que le coefficient apparent de diffusion est une fonction complexe non seulement des coefficients de diffusion des anions et des cations, mais aussi, de la concentration et de la mobilité des défauts électroniques du solide.

4. REMARQUE SUR LA SIGNIFICATION DE L'ENERGIE D'ACTIVATION DE DIFFUSION

Le coefficient de diffusion d'une espèce donnée (anion ou cation) dans un oxyde peut s'écrire ⁽¹⁵⁾ :

$$D = \beta a^2 N_d v \exp \left(\frac{-\Delta G_m}{RT} \right)$$

a est le paramètre du réseau, v la fréquence de vibration de l'espèce autour de sa position d'équilibre, β est une constante qui dépend du type de réseau, N_d représente la concentration et ΔG_m l'énergie libre de migration des défauts intervenant dans la diffusion. Deux cas se présentent alors selon que l'oxyde est stoechiométrique ou non.

Considérons par exemple un mécanisme de diffusion par lacunes dans un oxyde stoechiométrique ne contenant que des défauts de SCHOTTKY (lacunes anioniques et cationiques). La concentration en lacunes anioniques est égale à la concentration en lacunes cationiques et s'exprime par la relation :

$$N_d = \exp \left(\frac{-\Delta G_S}{2RT} \right)$$

où ΔG_S est l'énergie libre de formation d'une paire de défauts de SCHOTTKY.

En tenant compte de la relation $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, le coefficient de diffusion de l'espèce considérée s'écrit :

$$D = \beta a^2 \nu \exp \left(-\frac{1/2 \Delta S_S + \Delta S_m}{R} \right) \exp \left(-\frac{1/2 \Delta H_S + \Delta H_m}{RT} \right)$$

c'est-à-dire sous la forme :

$$D = D_0 \exp \left(-\frac{Q}{RT} \right)$$

avec

$$Q = \frac{1}{2} \Delta H_S + \Delta H_m$$

L'énergie d'activation de diffusion Q est la somme de l'enthalpie molaire de migration du défaut ΔH_m et de la moitié de l'enthalpie molaire de formation d'une paire de défauts de SCHOTTKY (ΔH_S).

Dans ce cas, la concentration en espèces diffusantes est constante pour une température donnée. Il n'en est pas de même pour un oxyde non stoechiométrique pour lequel la concentration varie à température constante avec la pression d'oxygène ou la pression de vapeur du métal en équilibre avec le solide.

D'une manière générale, la concentration d'un type de défauts peut s'exprimer par la relation :

$$N_d = K P_{O_2}^n$$

K est une constante pour une température donnée, P_{O_2} est la pression partielle d'oxygène et n un exposant qui dépend du type de défaut considéré. Le coefficient de diffusion varie de la même manière. Deux types de déterminations sont alors théoriquement possibles.

Si la composition de l'oxyde est maintenue constante au cours d'essais à différentes températures, le nombre de défauts reste constant. L'énergie d'activation est :

$$Q = \Delta H_m$$

Ces expériences ne peuvent être effectuées que si le système est suffisamment bien connu et, en particulier, si n est déterminé, ce qui est rarement le

cas. Cependant, il est possible de maintenir N_d constant en introduisant une impureté susceptible d'induire le type de défaut considéré. Dans ce cas, si la concentration en défauts induits est supérieure à la concentration théorique à l'équilibre pour l'oxyde pur, l'énergie d'activation de diffusion est égale à l'énergie de migration.

Par contre, si la pression est maintenue constante, à l'équilibre, le nombre de défauts est uniquement fonction de la température. Si ΔH_f est l'enthalpie molaire de formation des défauts considérés, l'énergie d'activation est :

$$Q = \Delta H_m + \Delta H_f$$

Il faut remarquer que ces relations ne sont valables que lorsque le solide est à l'équilibre thermodynamique. Dans le cas contraire, le coefficient de diffusion ne doit plus satisfaire à une loi d'Arrhénius.

CHAPITRE II

MATIERES PREMIERES ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

1. MATIERES PREMIERES

Les équations traduisant la cinétique du frittage ont été établies en décrivant le système de particules à l'aide d'un ensemble de sphères. Ces équations ne pourront être éventuellement vérifiées que si le système expérimental est bien constitué d'un ensemble de particules sphériques.

Les différents lots d'oxyde utilisés ont été préparés par la méthode du réacteur à flamme (3, 4). Cette méthode consiste à entraîner par un courant d'oxygène, les vapeurs d'un chlorure métallique dans la flamme d'un chalumeau oxyhydrique. En faisant varier les paramètres de fonctionnement (température de la flamme, débit et temps de séjour du chlorure dans la flamme), il est possible de contrôler étroitement la granulométrie dans un large domaine de diamètres.

Le dioxyde de titane a été préparé à partir du tétrachlorure de titane. Sa structure est celle de l'anatase avec de faibles traces de rutil. La transformation cristalline de l'anatase en rutil se produit dès 600°C. La figure 2 montre l'évolution de la teneur en rutil d'un échantillon de particules d'oxyde, d'une surface spécifique de $91 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, comprimé sous une pression de 4 t/cm^2 , au cours d'un traitement isotherme à 700°C. L'étude détaillée de cette transformation cristalline n'est pas envisagée dans ce travail.

Les seules impuretés décelables dans l'oxyde par spectrographie d'arc sont Si, Cu, Al, Fe et Sn pour une teneur de l'ordre du p.p.m.

Le tableau I donne les caractéristiques des différents lots utilisés. Ces lots sont désignés par leur surface spécifique (B.E.T.) en $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$. Le diamètre moyen est calculé à partir de l'expression

$$\phi = \frac{6}{S \rho}$$

où S représente la surface spécifique et ρ la masse volumique.

TABLEAU I

Lot	Température de flamme °K	S (B.E.T.) $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	Diamètre Å	Cliché
TiO ₂ 10,6	3 000	10,6	1 470	1
TiO ₂ 13	3 000	13	1 200	2
TiO ₂ 66	3 000	66	240	3
TiO ₂ 91	1 700	91	170	
TiO ₂ 140	1 700	140	110	4
TiO ₂ 162	1 900	162	95	
TiO ₂ 194	1 900	194	80	5

Le dioxyde de titane d'une surface de $10,6 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$ est constitué de particules sphériques de tailles sensiblement identiques (cliché 1) alors que l'oxyde de $13 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$ (cliché 2) est constitué d'un mélange de particules de tailles très diverses et présentant essentiellement des formes polyédriques avec quelques sphères. Dans le lot TiO₂ 66 (cliché 3), on observe également l'existence de formes polyédriques avec quelques sphères. Les clichés 4 et 5 montrent que les lots de plus grande surface (140 et $194 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$) ne comportent plus de particules rigoureusement sphériques, mais sont constitués de grains polyédriques de taille sensiblement constante et de dimensions régulières. En effet, la forme sphérique devient moins probable car les dimensions de ces particules ne peuvent plus être considérées comme infiniment grandes devant les dimensions de la maille cristalline.

Des oxydes contenant des ions Ga³⁺, Sb⁵⁺ et Nb⁵⁺ ont été préparés respectivement à partir des mélanges TiCl₄ + GaCl₃, TiCl₄ + SbCl₅ et TiCl₄ + NbCl₅. Leur structure est également celle de l'anatase. Ces oxydes préparés dans des conditions sensiblement identiques sont désignés par le symbole de l'élément étranger suivi de la teneur en cet élément. Le tableau II résume les caractéristiques des différents lots étudiés. Les teneurs en ces éléments étrangers ont été déterminées par analyse par radioactivation dans le cas des oxydes contenant du gallium ou de l'antimoine et par analyse chimique ⁽¹⁶⁾ pour l'oxyde contenant du niobium. Ces teneurs sont exprimées en atomes pour 100 atomes de titane.

Ces oxydes présentent le même aspect textural que les échantillons de TiO₂ pur de grande surface (140 ou $194 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$).

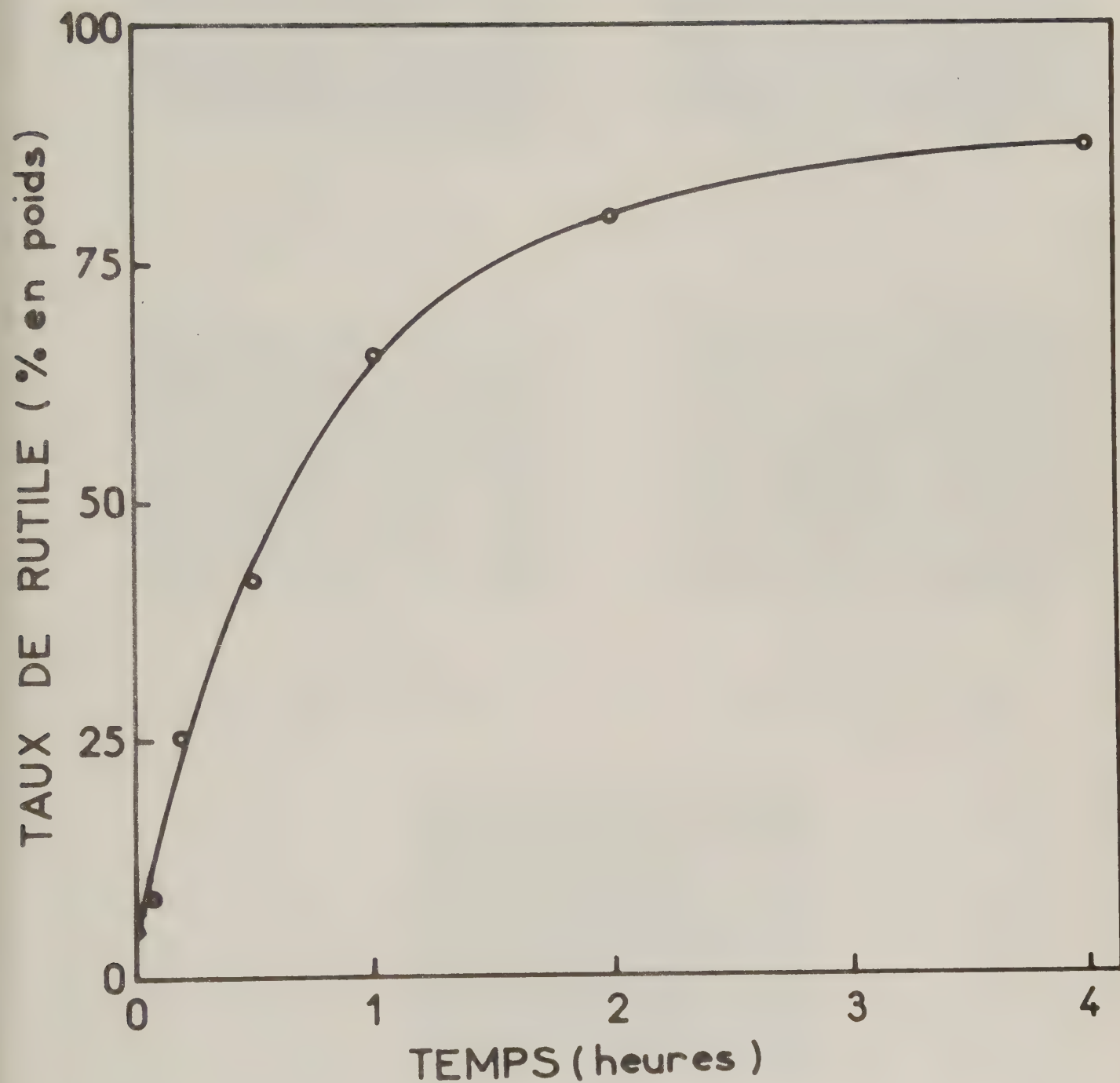
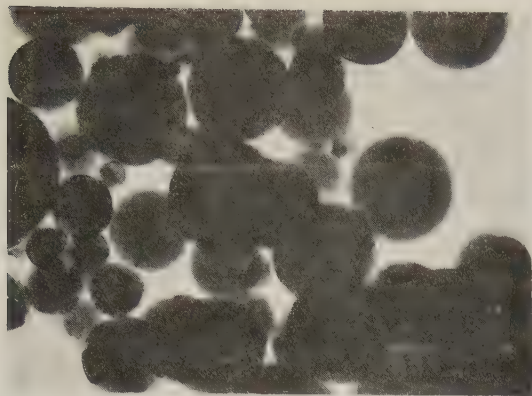
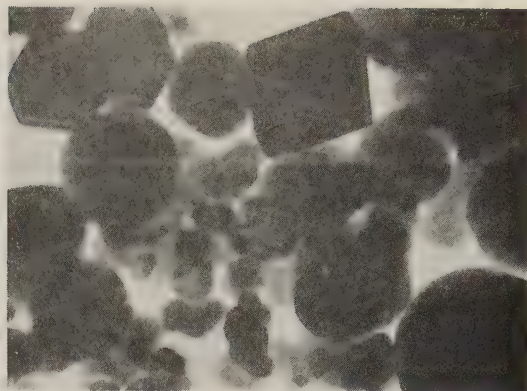


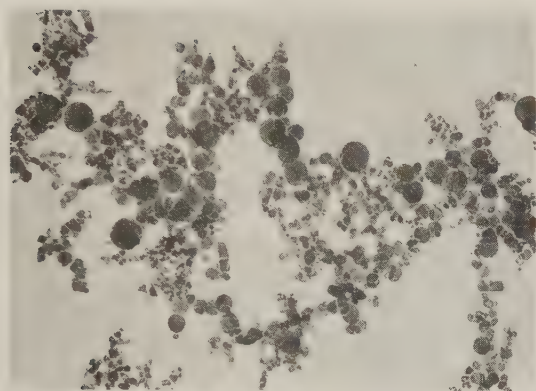
Figure 2 : Evolution à 700°C de la teneur en rutile en fonction du temps pour un échantillon de TiO_2 ($91 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) comprimé sous 4 t.cm^{-2} .



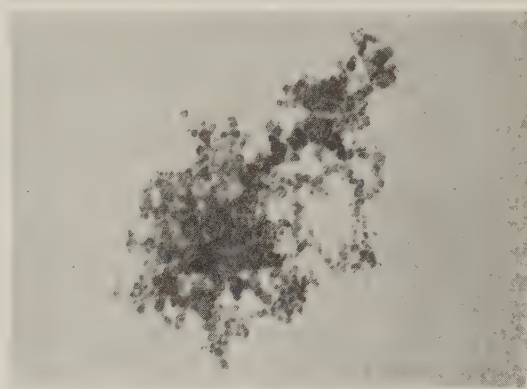
Cliché 1
 TiO_2 $10,6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$
 Grossissement : 56.000



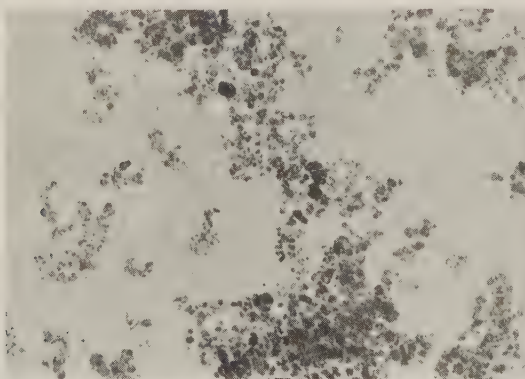
Cliché 2
 TiO_2 $13 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$
 Grossissement : 56.000



Cliché 3
 TiO_2 $66 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$
 Grossissement : 56.000



Cliché 4
 TiO_2 $140 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$
 Grossissement : 100.000



Cliché 5
 TiO_2 $194 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$
 Grossissement : 100.000

TABEAU II

Lot	% ion étranger	S m ² g ⁻¹	Diamètre (Å)
TiO ₂ Ga 0,08	0,08	96	160
TiO ₂ Ga 0,55	0,55	102	150
TiO ₂ Ga 0,8	0,8	110	140
TiO ₂ Ga 1,2	1,2	103	150
TiO ₂ Sb 0,1	0,1	86	180
TiO ₂ Sb 1,0	1,0	85	180
TiO ₂ Sb 1,5	1,5	82	190
TiO ₂ Nb 0,2	0,2	119	130

Les poudres d'oxydes sont comprimées dans une matrice à double effet. La pression appliquée est de 4 t cm⁻² sauf pour les particules du lot de 10,6 m² g⁻¹ qui ont été comprimées sous une pression de 1 t cm⁻². Il a été vérifié dans ce cas que la compression ne modifiait pas la cinétique de retrait. La pression de 4 t cm⁻² a été choisie car elle est située dans le domaine où la densité apparente est indépendante de la pression appliquée (entre 3,5 et 5 t cm⁻²).

Les comprimés ont la forme de parallélépipèdes rectangles de 20 mm de longueur, 3,5 mm de large, dimensions imposées par la matrice et leur épaisseur varie de 1,5 à 2 mm suivant la quantité de poudre utilisée. Ils pèsent environ 200 mg.

Dans le cas des plus petites particules (d'une surface spécifique de l'ordre de 100 m² g⁻¹), les espaces intergranulaires après compression ont des dimensions moyennes comprises dans le domaine des mésopores, c'est-à-dire de rayon moyen compris entre 15 et 250 Å. Il est donc possible d'étudier la répartition du rayon moyen des espaces intergranulaires en étudiant les isothermes d'adsorption et de désorption d'azote à la température de l'azote liquide.

La figure 3 représente à titre d'exemple les isothermes d'adsorption et de désorption obtenues sur un échantillon comprimé sous 4 t cm⁻² et n'ayant subi aucun traitement thermique. La surface spécifique du comprimé est de 88 m² g⁻¹, c'est-à-dire sensiblement la même que la surface de 91 m² g⁻¹ déterminée pour la poudre initiale.

Il faut remarquer, de plus, que le volume poreux déterminé géométriquement, qui est d'environ 0,27 cm³ g⁻¹, est voisin du volume d'azote liquide adsorbé

à saturation : $0,26 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$; ceci signifie que plus de 95 % du volume poreux est constitué d'espaces interparticulaires de diamètre inférieur à $300 \text{ \AA}$. Il est donc possible d'envisager l'étude de l'évolution texturale des comprimés au cours du frittage en déterminant les isothermes d'adsorption et de désorption d'azote à la température de l'azote liquide sur des échantillons traités préalablement.

2. TECHNIQUES EXPERIMENTALES

2.1. Etude cinétique isotherme du retrait des comprimés

Les variations de longueur des comprimés portés à différentes températures ont été suivies à l'aide d'une méthode photographique.

L'appareil est constitué d'un tube laboratoire en alumine, placé dans un four horizontal (figure 4). Une extrémité de ce tube est fermée par un verre optique refroidi par une circulation d'eau alors qu'à l'autre extrémité du tube se trouve le dispositif d'introduction des comprimés.

L'échantillon est placé sur un support en platine rhodié qui a été conçu de manière à présenter une très faible inertie thermique et à ne pas faire écran au flux de chaleur arrivant sur l'échantillon. Le comprimé peut être déplacé et mis en position à l'aide d'une fourchette commandée extérieurement. La fourchette est retirée rapidement lorsque le comprimé est placé dans la zone choisie du four.

Pendant la durée du traitement thermique, le comprimé est photographié périodiquement à une cadence qui peut atteindre 4 images par seconde.

Pour que l'on puisse considérer que la courbe cinétique de retrait est déterminée dans des conditions isothermes, il faut que l'échantillon soit porté à la température désirée avant que le retrait n'ait eu le temps de se produire de manière appréciable ("chauffage éclair") (17, 18).

L'étude de la vitesse d'échauffement du comprimé au moyen d'un pyromètre enregistreur a montré que si l'échantillon est porté directement d'une zone de préchauffage (300°C) dans la zone du four, qui est à température de l'expérience ($590\text{--}850^\circ\text{C}$), il n'atteint cette température qu'au bout de 45 secondes environ. La très grande vitesse de retrait observée ne permet pas d'opérer de manière isotherme dans ces conditions. Cependant, il ne faut que 5 secondes pour que l'échantillon atteigne une température inférieure d'une soixantaine de degrés à la température finale. Le mode opératoire est donc le suivant : le comprimé est d'abord préchauffé à l'entrée du four dans une zone à 300°C environ. Ce traitement permet de faci-

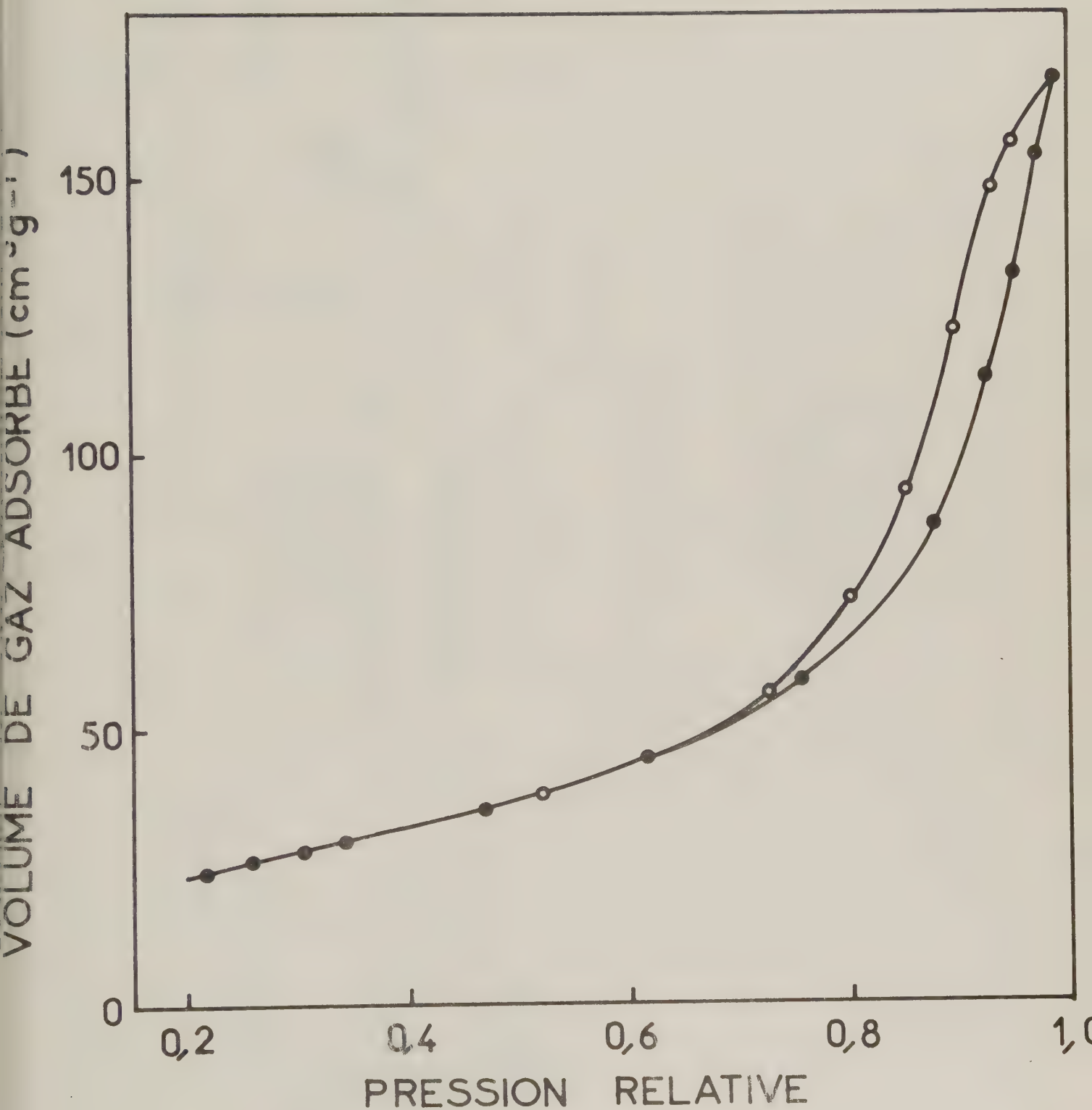


Figure 3 : Isotherme d'adsorption et de désorption d'azote à -195°C sur un échantillon de TiO_2 ($91 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) comprimé sous 4 t.cm^{-2} .



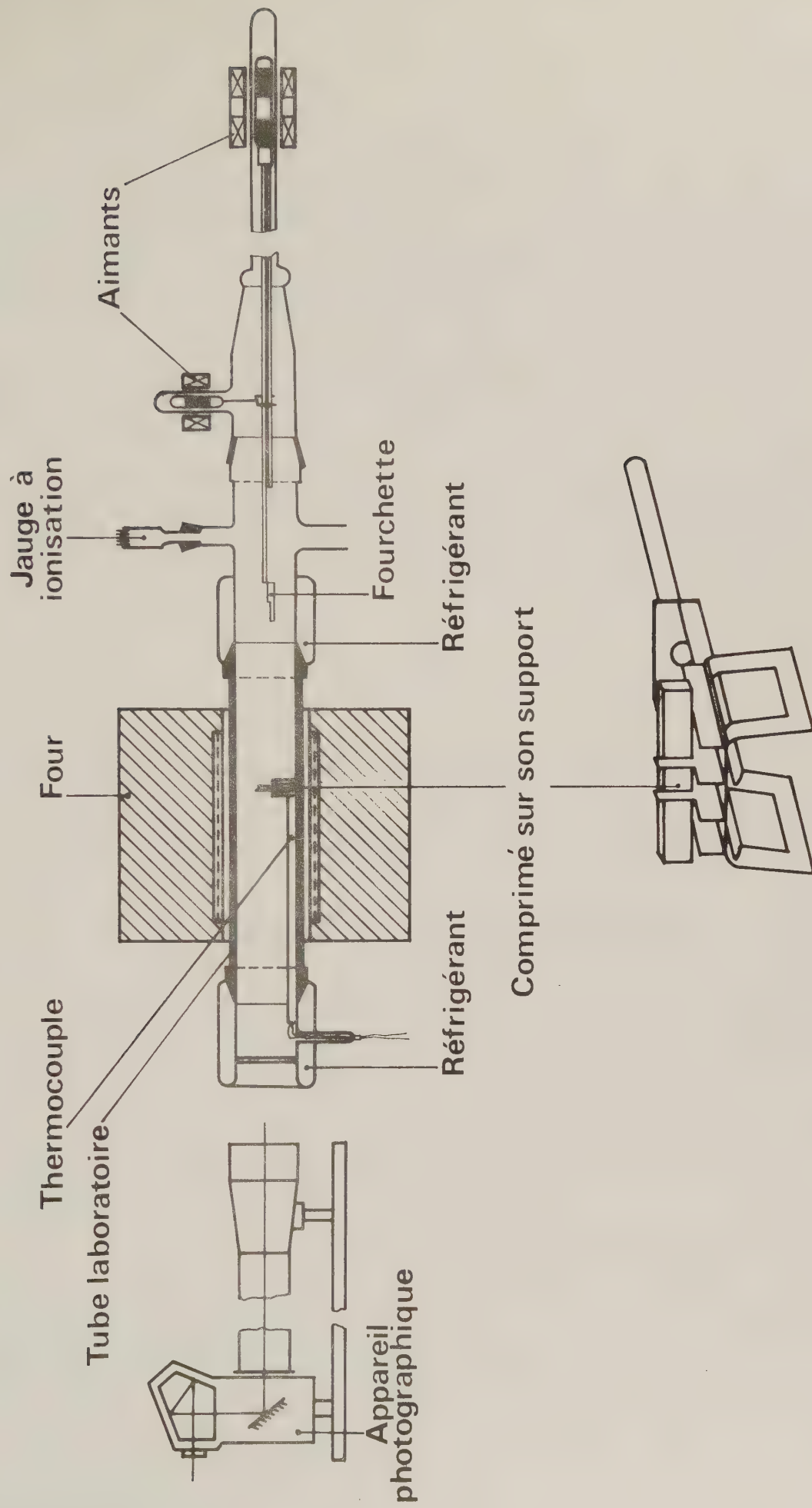
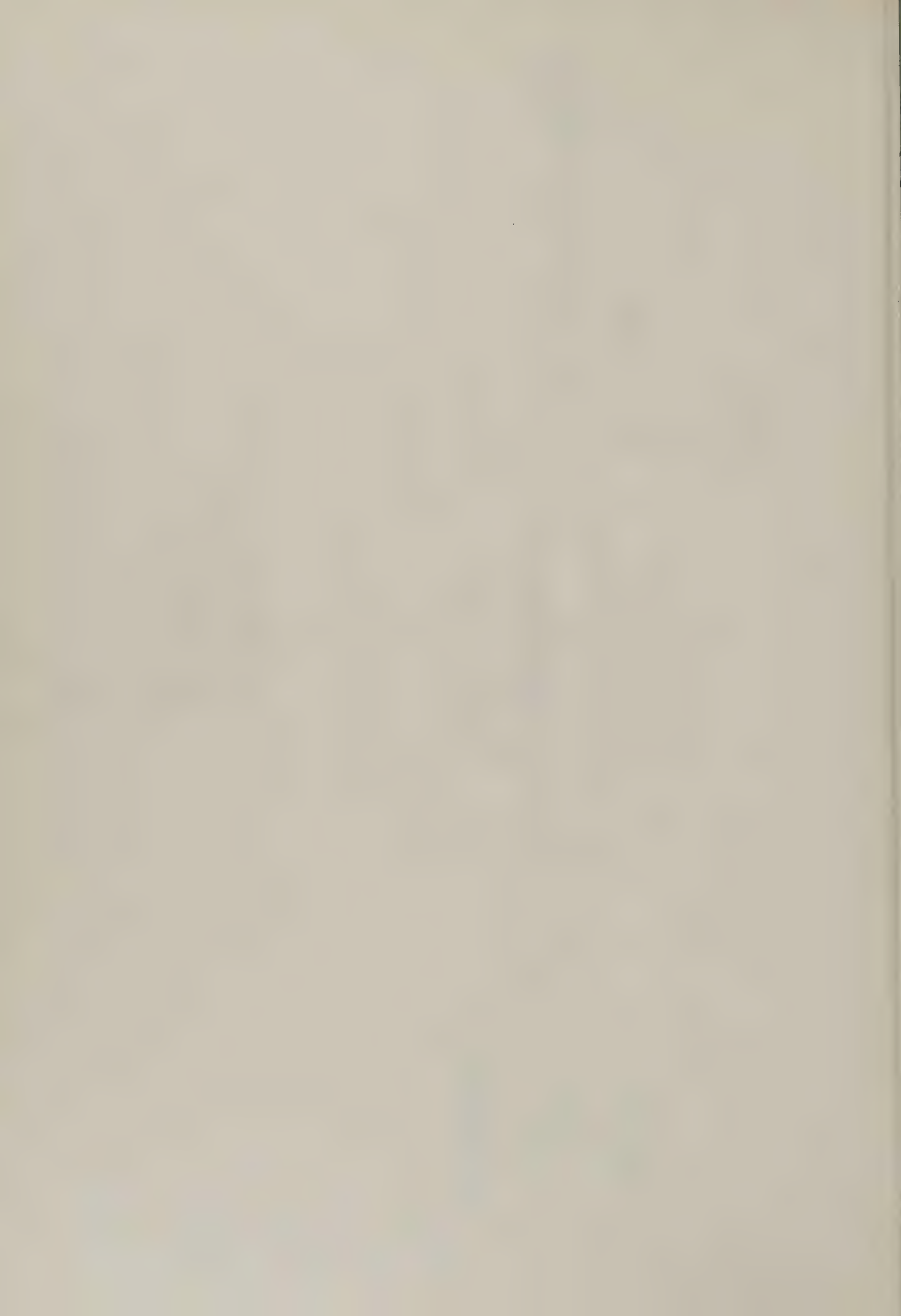


Figure 4 : Schéma de l'appareillage



liter le départ des gaz occlus ou adsorbés initialement à la température ambiante. Le comprimé est ensuite introduit rapidement dans une zone du four qui est à une température supérieure d'une soixantaine de degrés à la température de l'expérience. Après 5 secondes, il atteint la température de l'expérience. Il est alors déplacé et posé dans la zone du four correspondant à cette température.

Ce mode opératoire permet de porter un échantillon à la température désirée en 5 secondes environ. La première image est enregistrée 2 à 3 secondes après la mise en température de l'échantillon.

Les variations de longueur de l'échantillon sont mesurées directement sur le film photographique. Les résultats sont traduits sous forme de courbes donnant le pourcentage de retrait linéaire en fonction du temps :

$$\frac{\Delta L}{L_0} \times 100 = f(t)$$

avec $\Delta L = L_0 - L$

L_0 est la longueur initiale et L la longueur à l'instant t (17).

Les taux de retrait sont connus à 0,1 % près et la température est maintenue constante à $\pm 2^\circ\text{C}$ près dans le domaine étudié (590-850°C).

2.2. Etude de l'évolution texturale des comprimés

Afin d'étudier l'évolution de la texture au cours du frittage isotherme, des échantillons ont été préparés en retirant rapidement les comprimés de la zone chaude du four et en les laissant refroidir à la température ambiante.

Sur ces échantillons ont été déterminées les isothermes d'adsorption et de désorption d'azote à la température de l'azote liquide en utilisant une méthode chromatographique (19).

D'autre part, ces échantillons ont été fracturés et des prélèvements ont été effectués en grattant le centre de diverses surfaces de fracture à l'aide d'une pointe en alumine frittée. La poudre ainsi obtenue est dispersée sur une grille et examinée à l'aide d'un microscope électronique.



CHAPITRE III

RESULTATS EXPERIMENTAUX

1. ETUDE DU FRITTAGE DU DIOXYDE DE TITANE PUR

Le comportement au cours du frittage étant différent selon la surface spécifique des lots utilisés, les résultats expérimentaux sont exposés dans trois paragraphes distincts. Le premier est relatif au frittage d'un lot de particules sphériques d'une surface spécifique de $10,6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$; le second montre la différence de comportement d'un lot de particules essentiellement polyédriques d'une surface de $13 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$; enfin, le dernier paragraphe est consacré à l'étude de particules polyédriques plus fines, correspondant à des lots d'oxyde dont les surfaces spécifiques sont comprises entre 66 et $194 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

1.1. Echantillon de surface spécifique de $10,6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ constitué de particules sphériques de mêmes tailles

1.1.1. Etude cinétique

La figure 5 représente le taux de retrait linéaire en fonction du temps de comprimés de particules sphériques pour des températures comprises entre 750 et 825°C.

Ces isothermes montrent que pendant une courte période au début du phénomène, le retrait évolue de façon directement proportionnelle au temps. Cette période n'excède pas une vingtaine de secondes et le taux de retrait atteint est de 1 % à 750°C et 2 % à 825°C. Après une période de transition qui dure 20 mn à 750°C et diminue jusqu'à quelques dizaines de secondes à 825°C, la vitesse de retrait est de nouveau constante (deuxième portion linéaire de la courbe de retrait). Cette deuxième période linéaire en fonction du temps s'achève après 1 h 20 à 750°C pour un retrait de 7 % alors qu'à 825°C, la cassure se produit après 15 minutes environ. L'évolution est ensuite lente et le retrait qui était de 8 % au bout de 15 mn n'est que de 8,65 % au bout de 20 mn.

Il est possible de déterminer les énergies apparentes d'activation pour les mécanismes qui contrôlent le retrait durant les deux étapes linéaires en portant le logarithme de la vitesse de retrait v

$$v = \frac{\Delta L}{L_0} \cdot \frac{1}{t}$$

déterminée à partir des pentes des portions linéaires des isothermes de retrait, en fonction de l'inverse de la température absolue.

Le tableau III donne la valeur de la vitesse de retrait v_1 en s^{-1} de la première étape ainsi que la valeur de $\lg v_1$ pour différentes températures.

TABLEAU III

T°C	$v_1 \text{ s}^{-1}$	$\lg v_1$
750	$4,0 \cdot 10^{-4}$	4,60
775	$5,7 \cdot 10^{-4}$	4,75
800	$7,1 \cdot 10^{-4}$	4,85
825	$8,5 \cdot 10^{-4}$	4,93

La droite 1 de la figure 6 représente la transformée d'Arrhénius correspondant à la première étape à vitesse constante du frittage des comprimés d'anatase de $10,6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

L'énergie apparente d'activation est $23 \text{ kcal mole}^{-1}$.

Les valeurs de la vitesse v_2 et de $\lg v_2$ déterminée à partir de la deuxième portion linéaire des isothermes de retrait sont données dans le tableau IV.

TABLEAU IV

T°C	$v_2 \text{ s}^{-1}$	$\lg v_2$
750	$0,88 \cdot 10^{-5}$	6,94
775	$2,08 \cdot 10^{-5}$	5,32
800	$5,21 \cdot 10^{-5}$	5,72
825	$1,08 \cdot 10^{-4}$	4,03

L'énergie apparente d'activation associée à cette deuxième étape à vitesse constante est de $75 \text{ kcal mole}^{-1}$ (droite 2, figure 6).

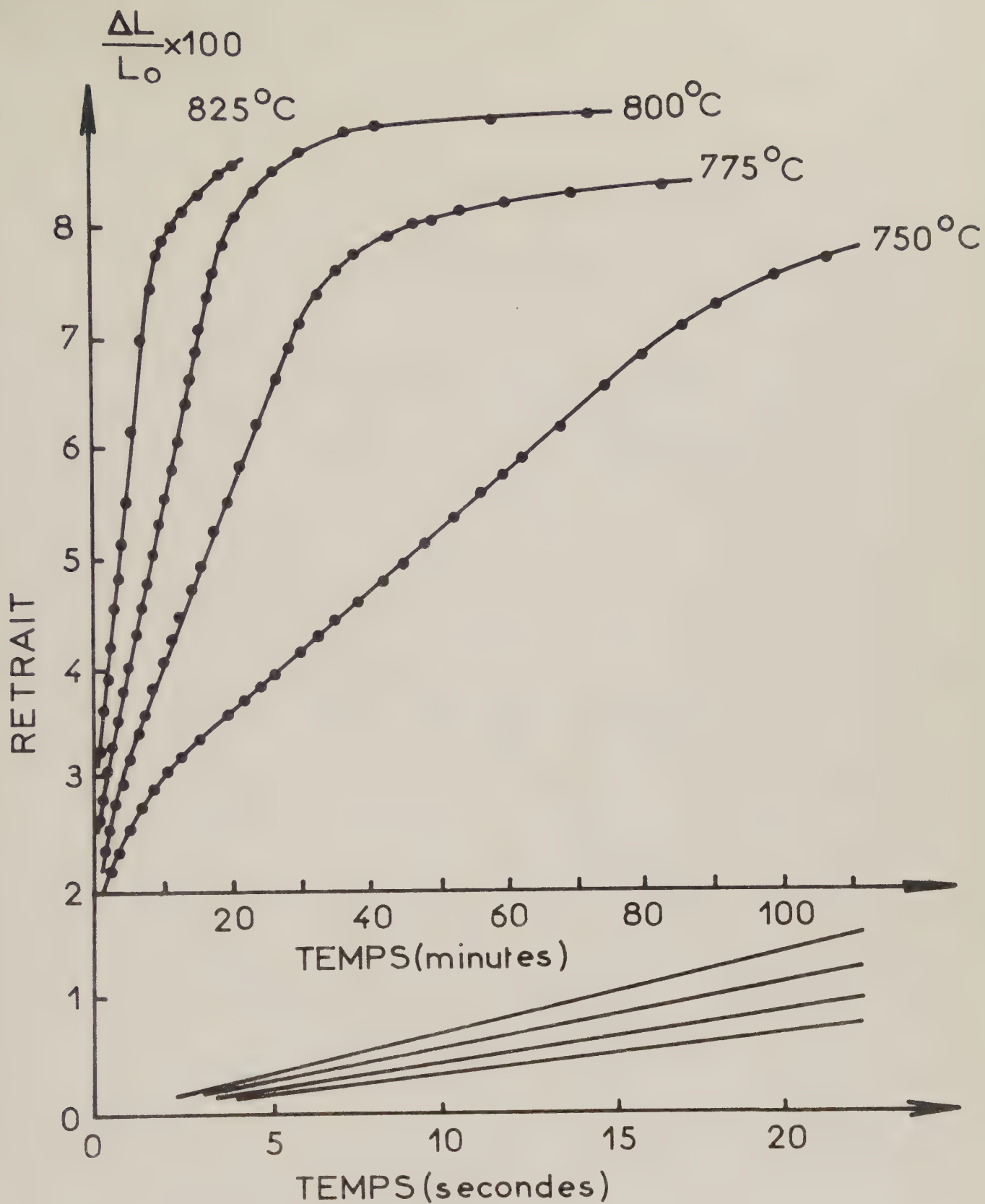
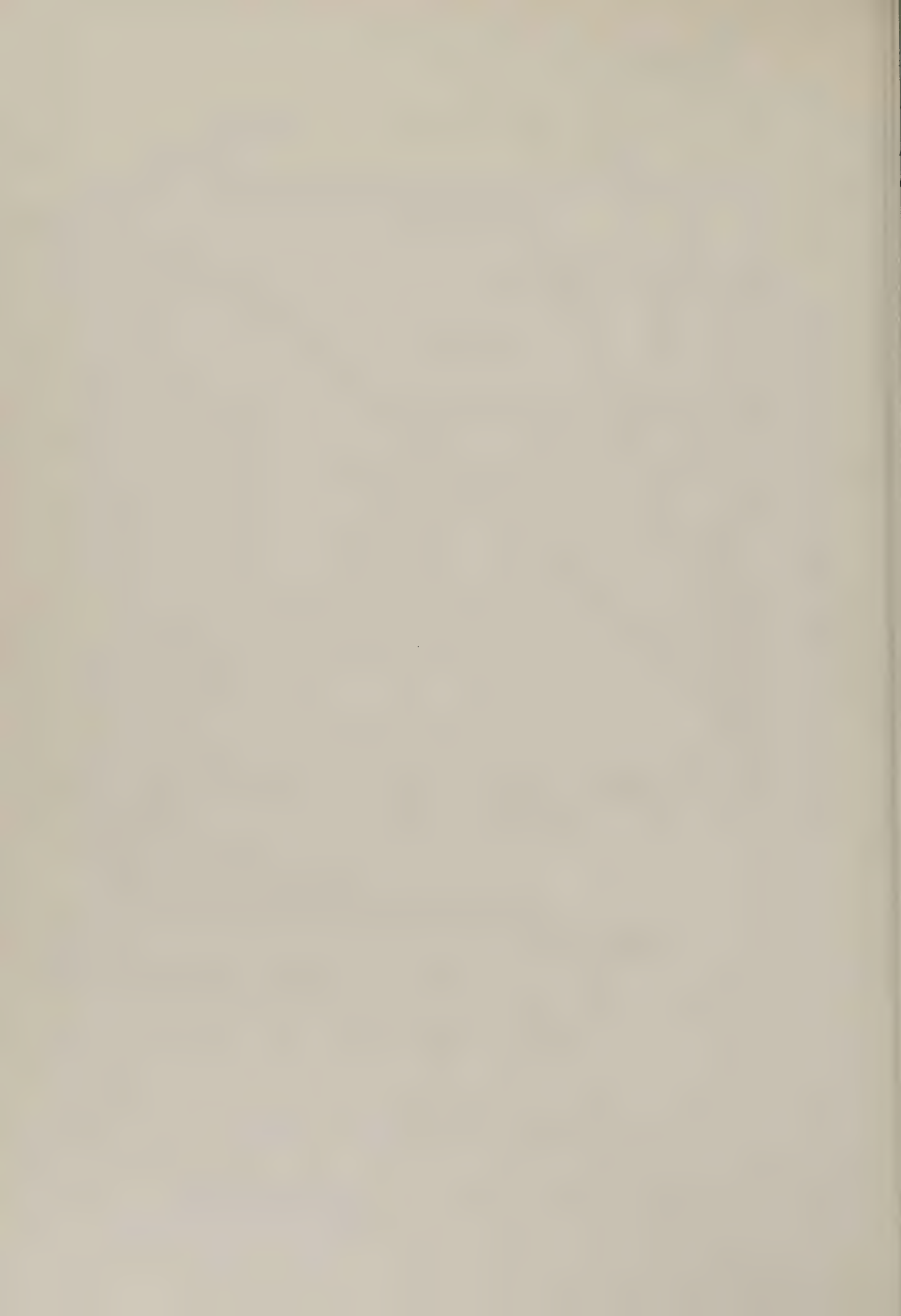


Figure 5 : Isothermes de retrait de comprimés de particules sphériques de dioxyde de titane de $10,6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.



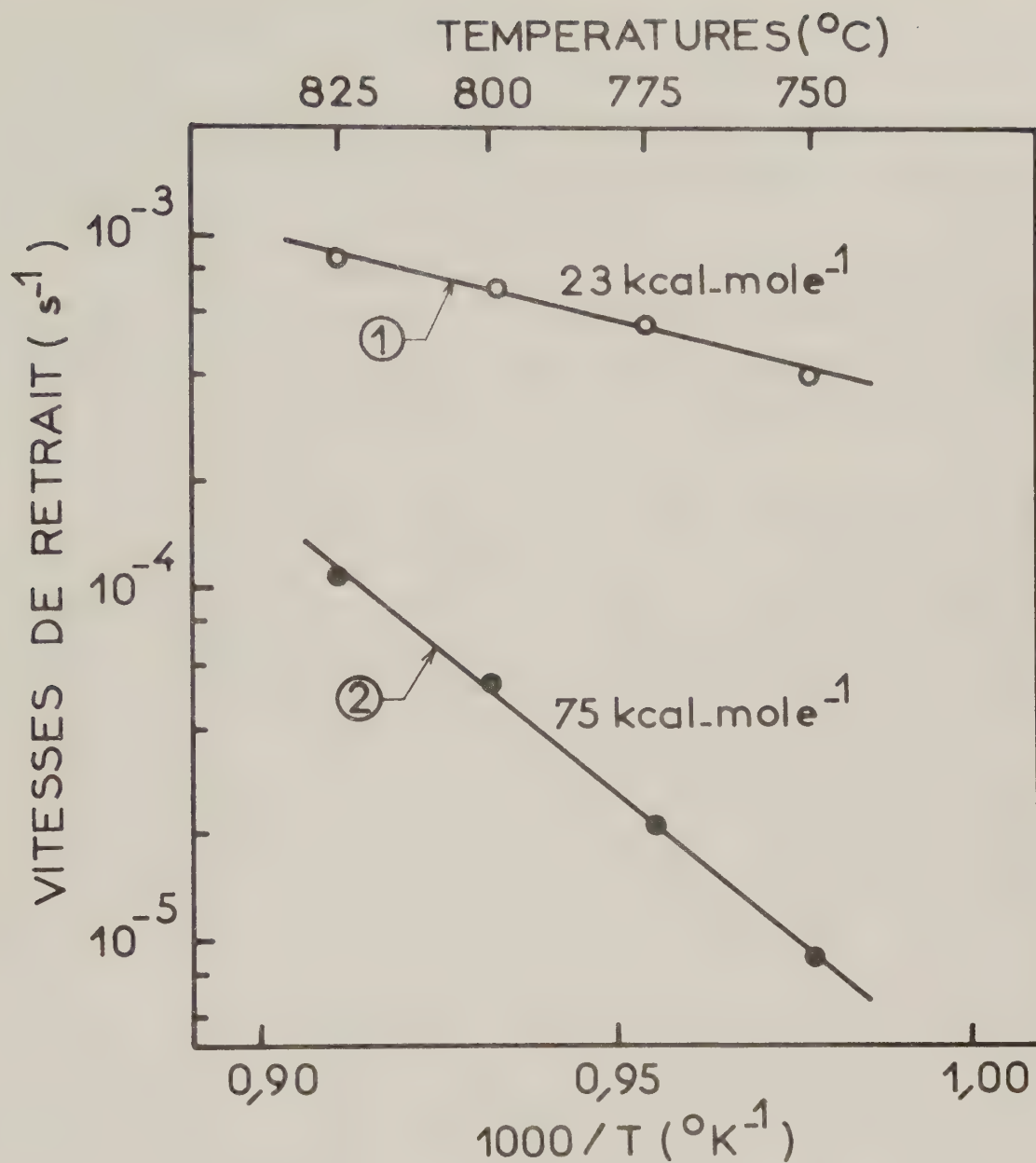


Figure 6 : Transformées d'Arrhénius relatives au frittage des comprimés de particules sphériques de dioxyde de titane de $10,6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.



1.1.2. Etude texturale

L'étude de l'évolution texturale au cours du frittage du lot d'oxyde de titane d'une surface de $10,6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ a été effectuée par observation de prélèvements provenant d'échantillons préalablement traités à 750°C et ayant subi respectivement 1,6 ; 3,15 ; 4,45 ; 7,3 et 7,85 % de retrait. Les taux de retrait sont indiqués par des flèches sur la figure 7.

L'examen des clichés de microscopie électronique 6 à 10 montre la formation et le développement de zones de jonction entre les particules sans qu'il y ait apparition d'un col ayant un rayon de courbure négatif par rapport à celui des particules, comme le supposent les modèles habituellement proposés pour le frittage de plus grosses particules.

D'autre part, une information semi-quantitative peut être tirée des mesures du rapport $x^2/4 R^2$ où x représente le rayon de la zone de jonction et R le rayon des particules (figure 1). En effet, ce rapport est statistiquement du même ordre de grandeur que le taux de retrait de l'échantillon (figure 8), ce qui montre que seul le rapprochement des centres dû à l'accroissement de la zone de jonction est responsable du retrait de l'échantillon.

Il faut noter également l'apparition progressive de facettes sur les particules initialement sphériques ; le cliché 11, obtenu sur un prélèvement effectué après la fin de la deuxième période linéaire de la courbe de retrait montre des grains très déformés et beaucoup plus agglomérés.

1.1.3. Conclusions

L'étude cinétique isotherme du frittage de comprimés de particules sphériques d'oxyde de titane a fait apparaître deux étapes durant lesquelles le taux de retrait évolue selon une fonction linéaire du temps. Ces deux étapes sont caractérisées par des énergies apparentes d'activation différentes : $23 \text{ kcal mole}^{-1}$ pour la première étape et $75 \text{ kcal mole}^{-1}$ pour la deuxième. D'autre part, l'examen des clichés de microscopie électronique montre que tant que la variation du retrait est linéaire, il n'y a pas de formation de col de rayon de courbure négatif par rapport au rayon des particules et que le système peut être décrit à l'aide d'un modèle de sphères sécantes (figure 9).

1.2. Echantillon de surface spécifique de $13 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ constitué de particules polyédriques de dimensions irrégulières

1.2.1. Etude cinétique

Le comportement au cours du frittage de particules de formes et de tailles très irrégulières, ayant une surface spécifique voisine de celles des particules sphériques étudiées dans le paragraphe précédent, est très différent.

Les isothermes obtenues entre les températures de 620 et 840°C sont représentées sur la figure 10. Les transformées logarithmiques (figure 11) de ces isothermes montrent que le retrait varie avec le temps selon une relation de la forme :

$$\frac{\Delta L}{L_0} = k t^n$$

Deux valeurs de n sont observées suivant le domaine de température. Pour des températures inférieures à 730°C, $n = 0,33$. Pour des températures supérieures à 730°C, $n = 0,38$. Pour la température de 730°C, une valeur de $n = 0,35$ est trouvée.

La valeur de la constante :

$$k = \frac{\Delta L}{L_0} \frac{1}{t^n}$$

peut être déterminée à partir de la pente des transformées linéaires obtenues en portant le taux de retrait en fonction du temps à la puissance n (figures 12 et 13). Les valeurs de k ainsi que celles de $\lg k$ sont groupées dans le tableau V.

Le diagramme d'Arrhénius obtenu en portant le logarithme de k en fonction de l'inverse de la température absolue (figure 14) permet de déterminer une énergie apparente d'activation de 20 kcal mole⁻¹ pour les températures inférieures à 730°C et de 27 kcal mole⁻¹ pour les températures supérieures.

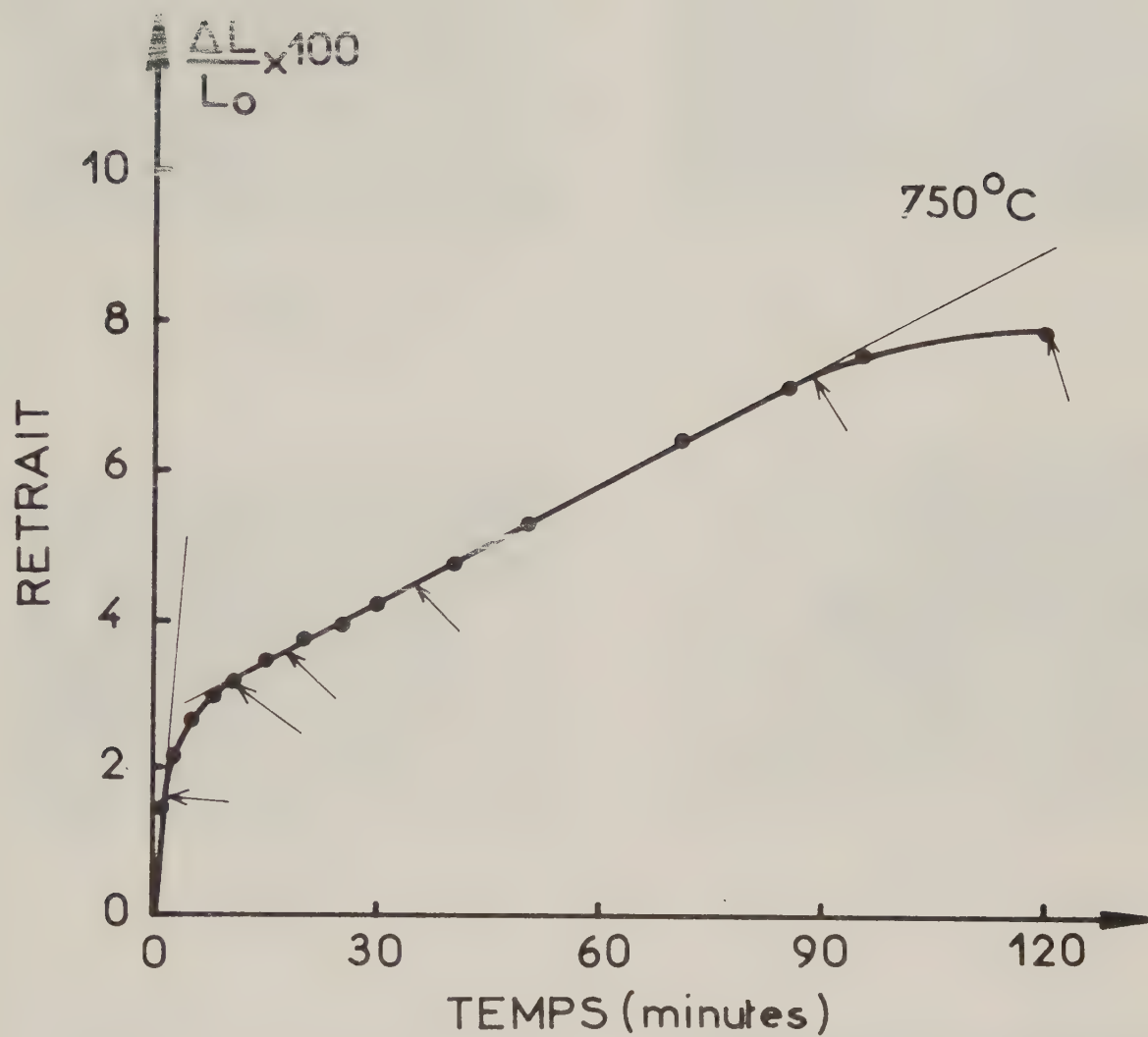
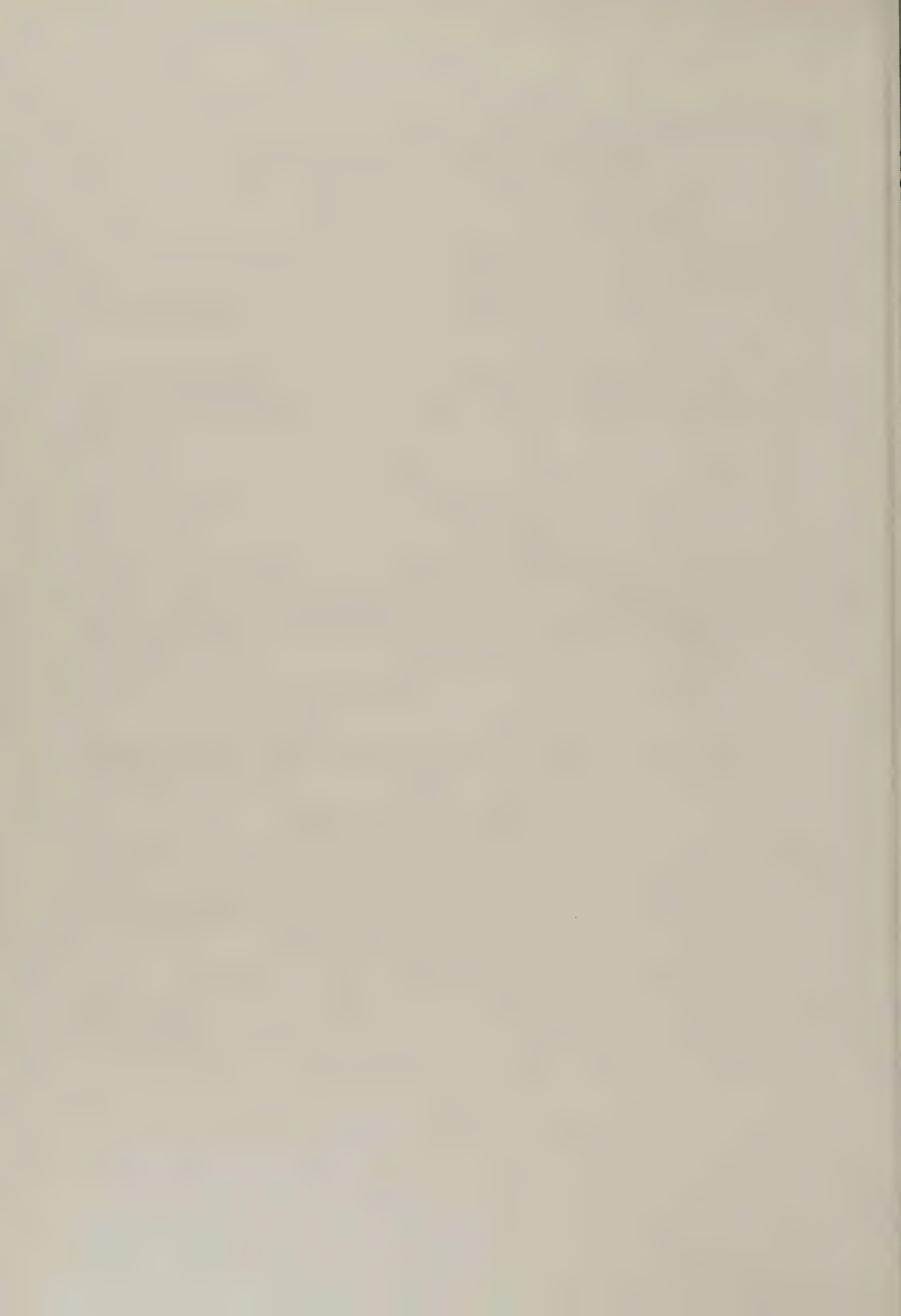
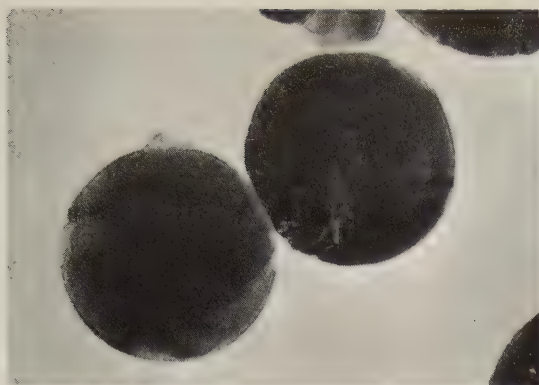
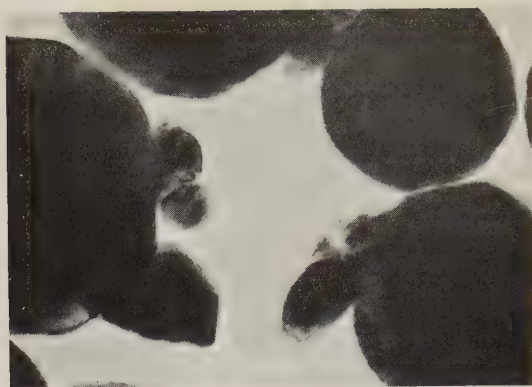


Figure 7 : Taux de retrait à 750°C des échantillons de TiO_2 ($10,6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) préparés pour l'étude de l'évolution texturale.

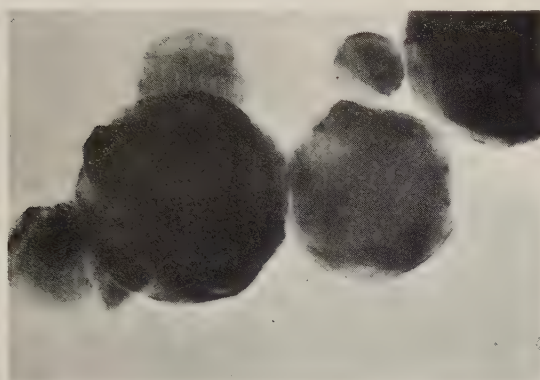




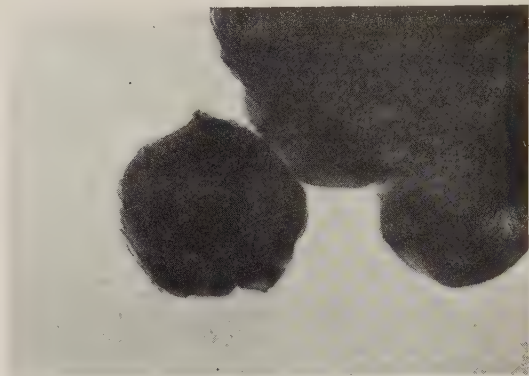
Cliché 6
 TiO_2 10,6 m²g⁻¹ - 1,6 %



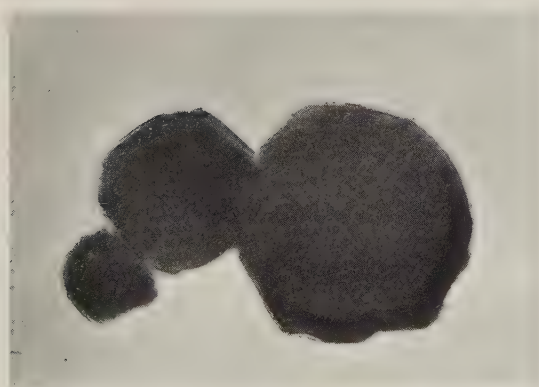
Cliché 7
 TiO_2 10,6 m²g⁻¹ - 3,15 %



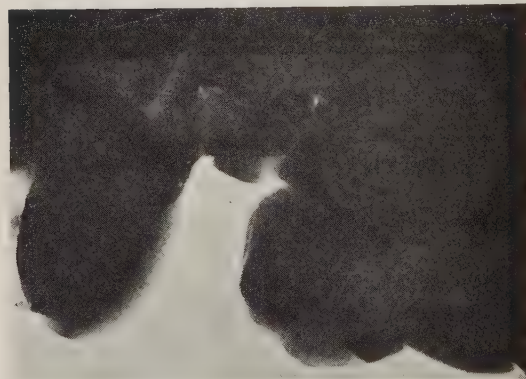
Cliché 8
 TiO_2 10,6 m²g⁻¹ - 3,55 %



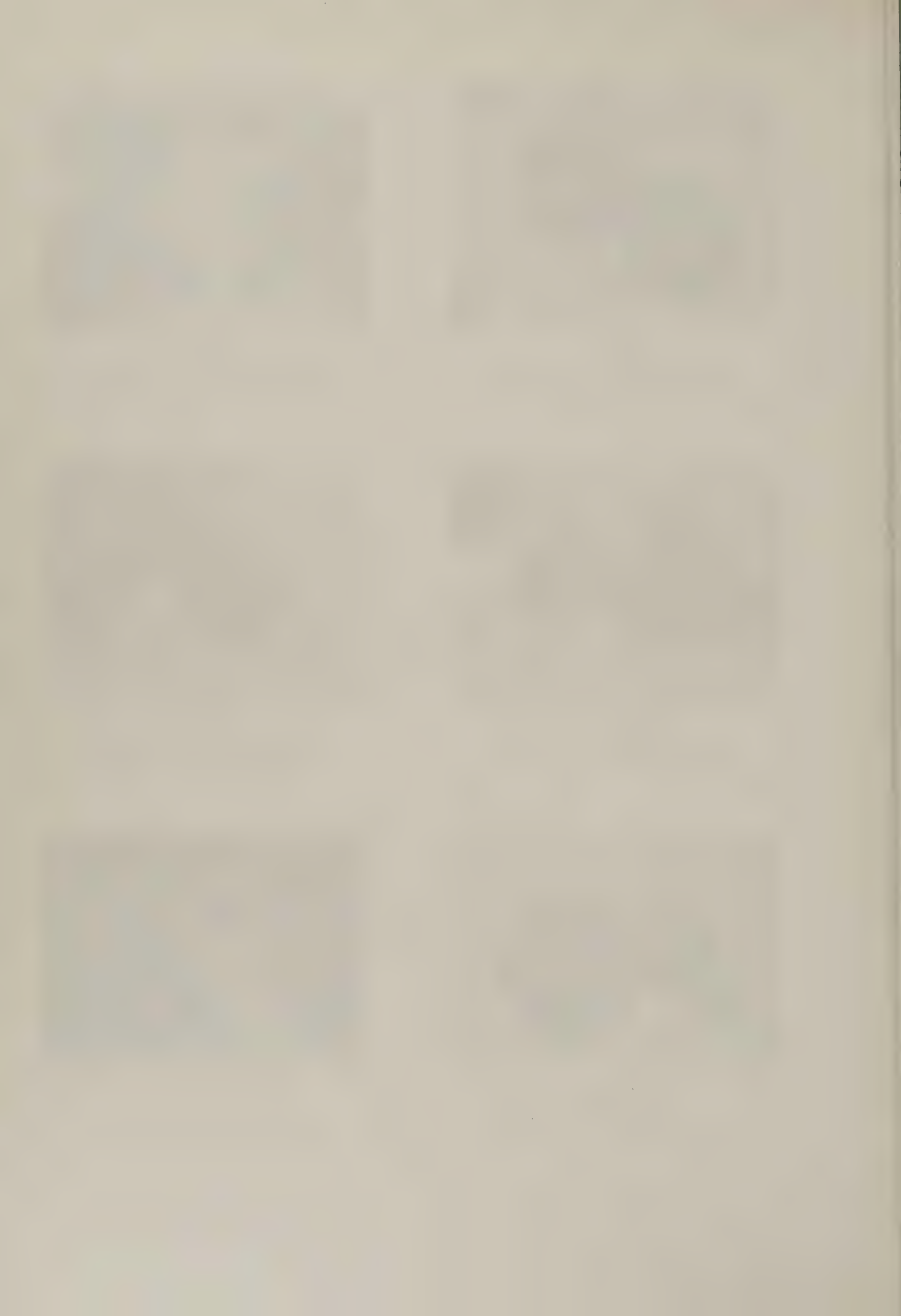
Cliché 9
 TiO_2 10,6 m²g⁻¹ - 4,45 %



Cliché 10
 TiO_2 10,6 m²g⁻¹ - 7,3 %



Cliché 11
 TiO_2 10,6 m²g⁻¹ - 7,85 %



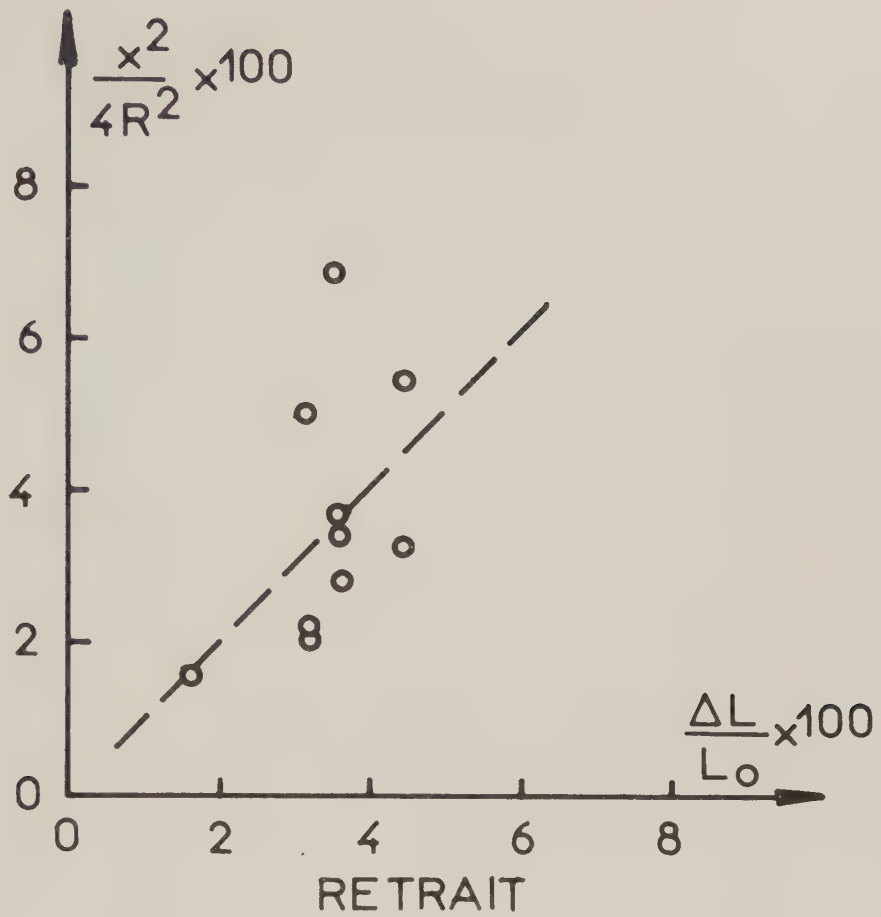
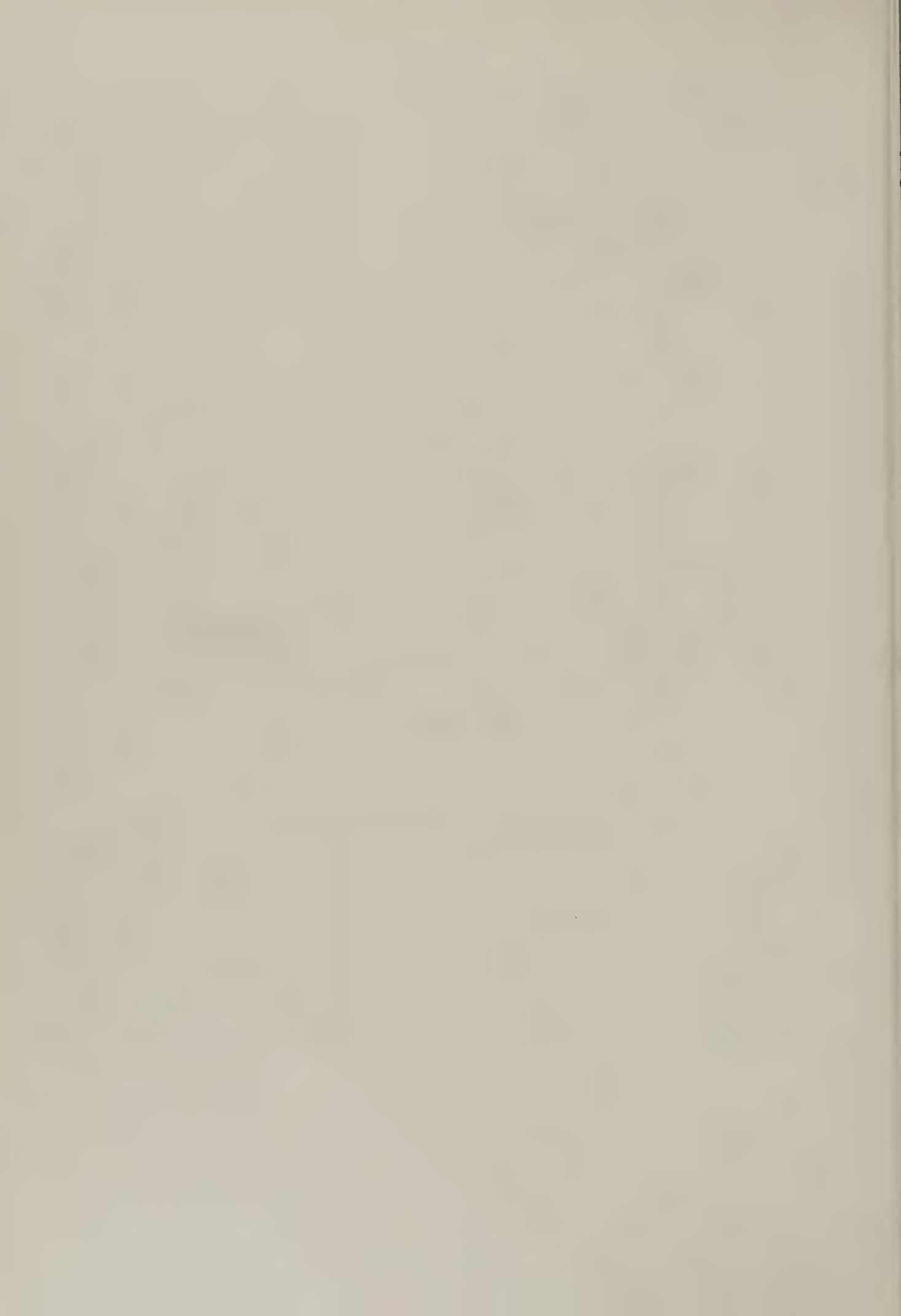


Figure 8 : Relation entre le rayon de la zone de jonction et le taux de retrait.



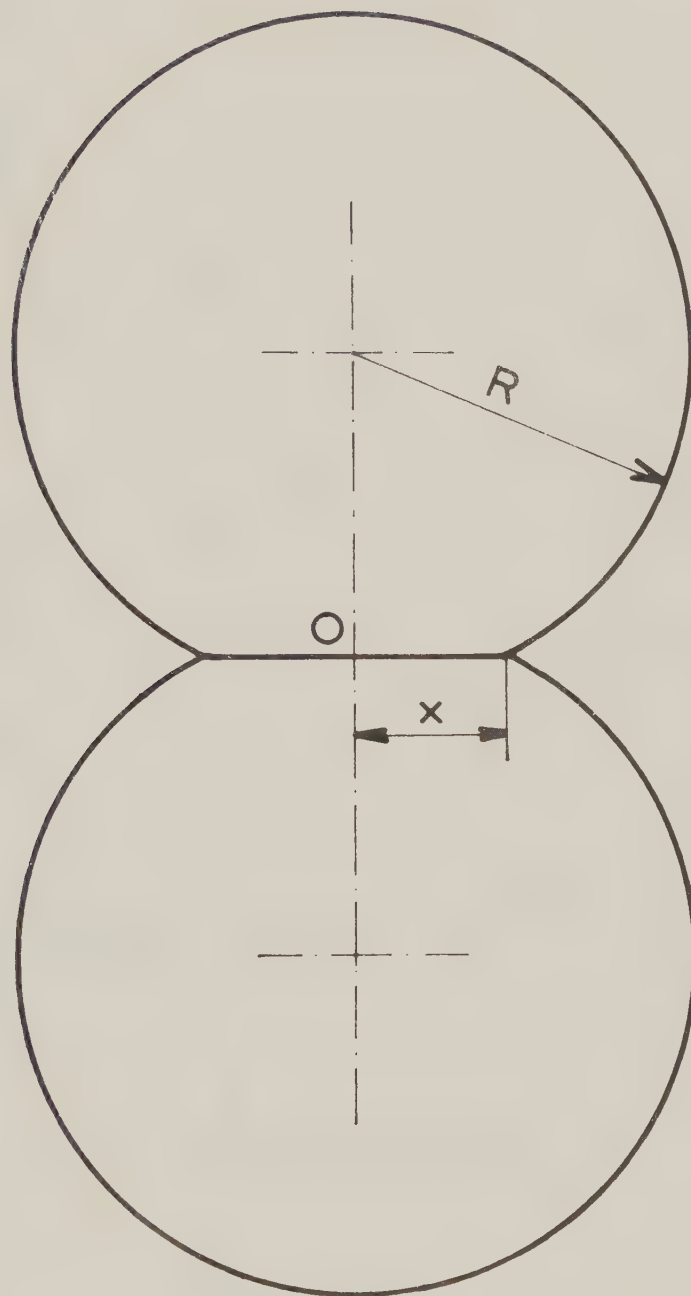


Figure 9 : Modèle de sphères sécantes sans formation de col.



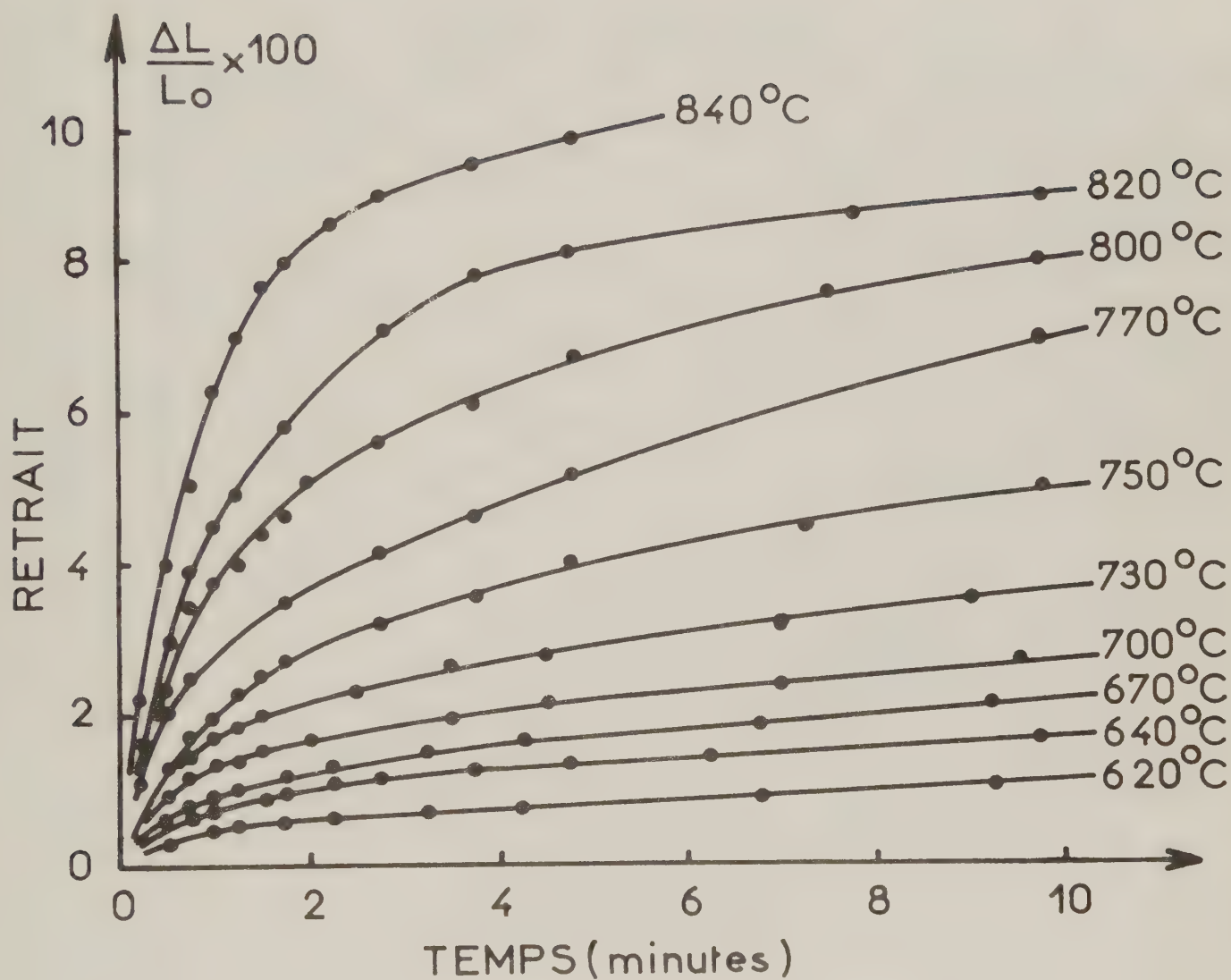


Figure 10 : Isothermes de retrait de comprimés de particules polyédriques de dioxyde de titane de $13 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.



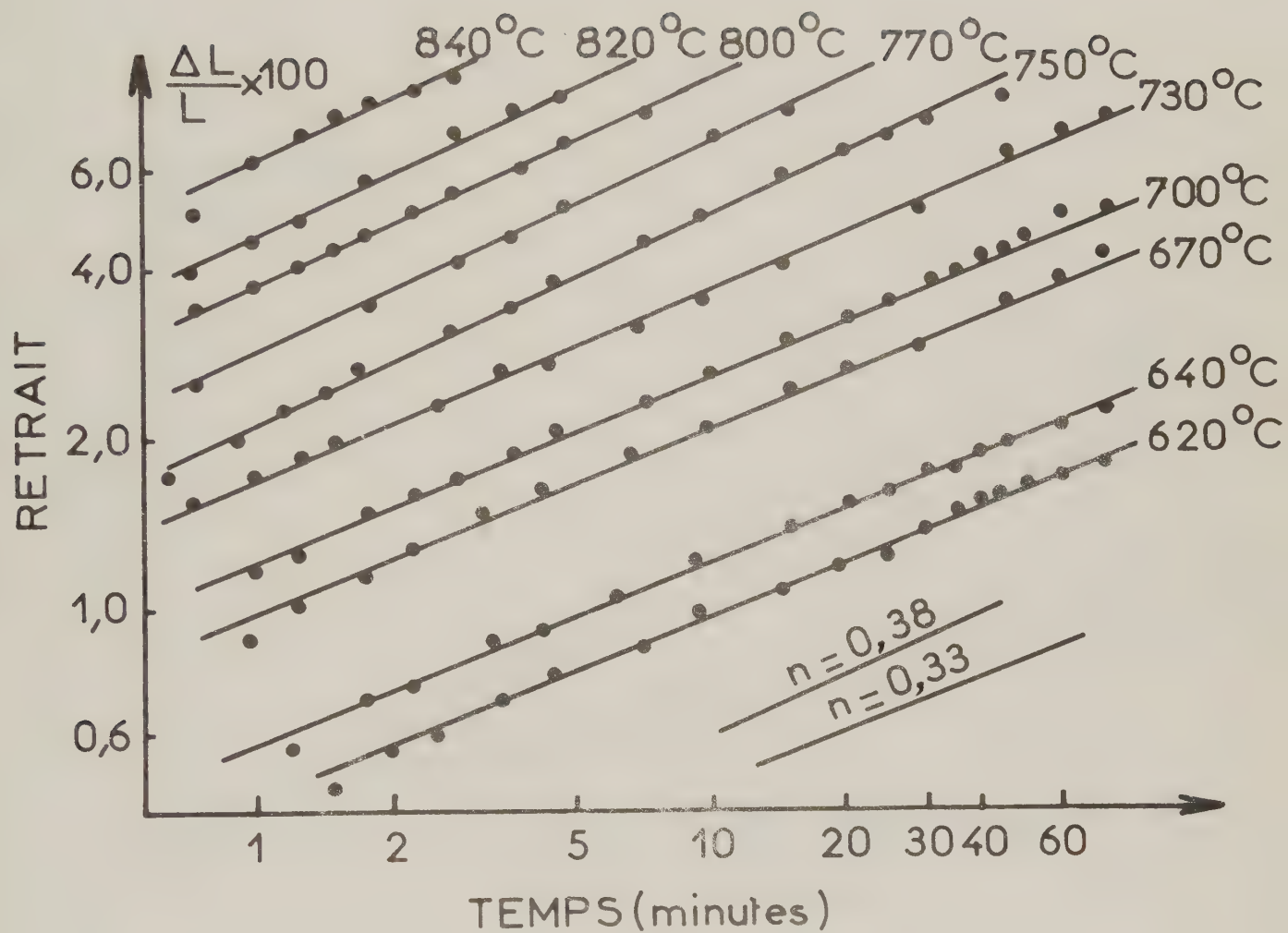


Figure 11 : Transformées logarithmiques des isothermes de retrait des comprimés de particules de dioxyde de titane de $13 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.



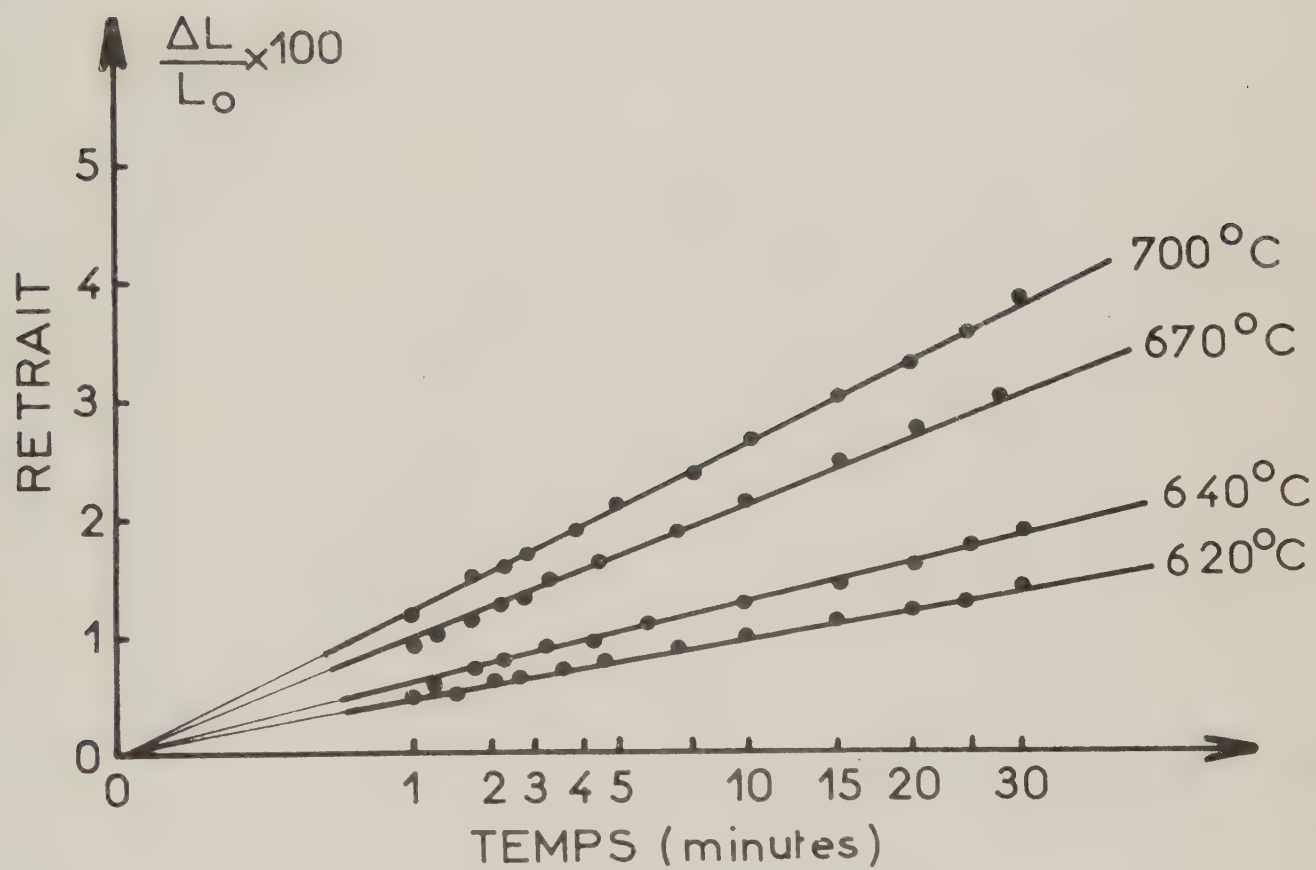


Figure 12 : Transformées linéaires des isothermes de retrait des particules de dioxyde de titane de $13 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ($n = 0,33$).



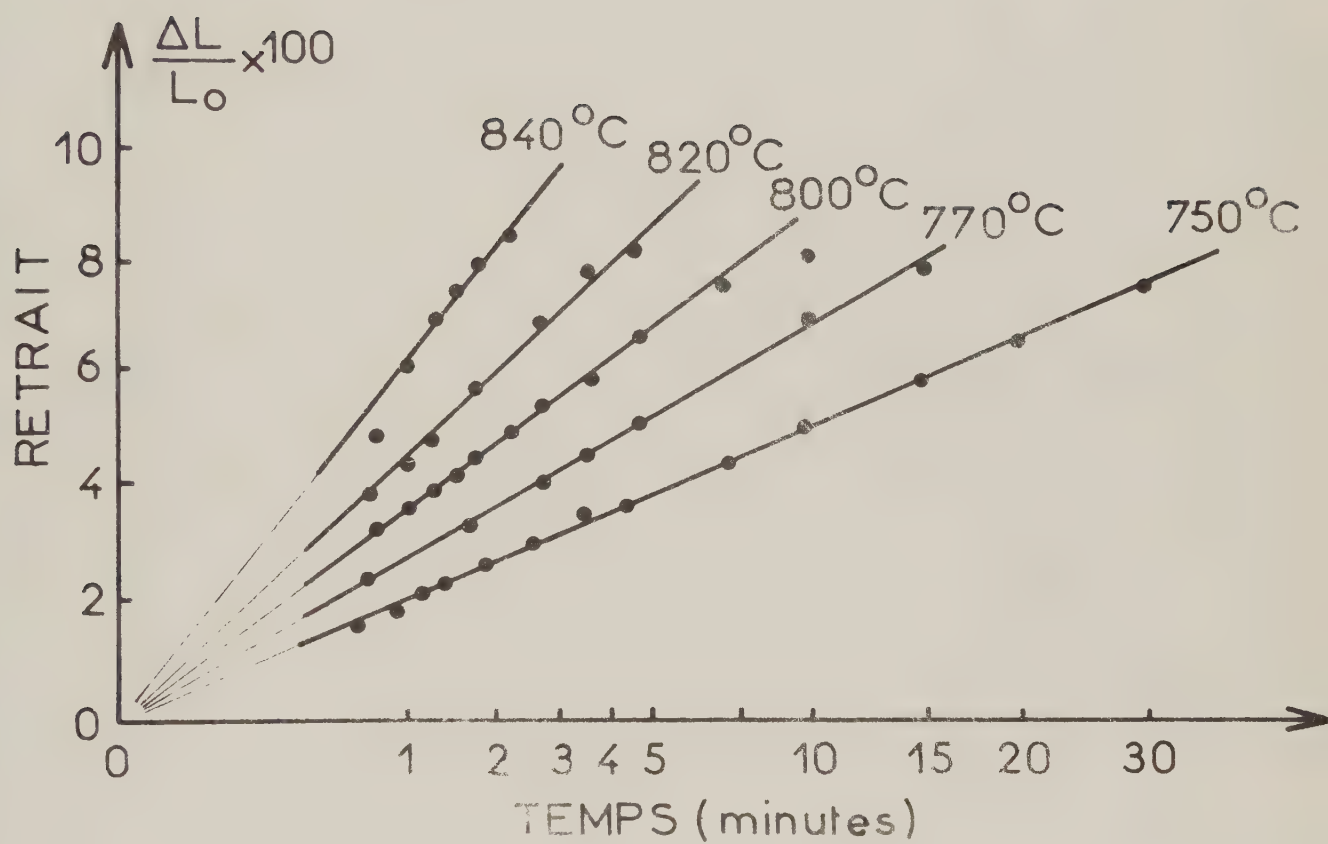
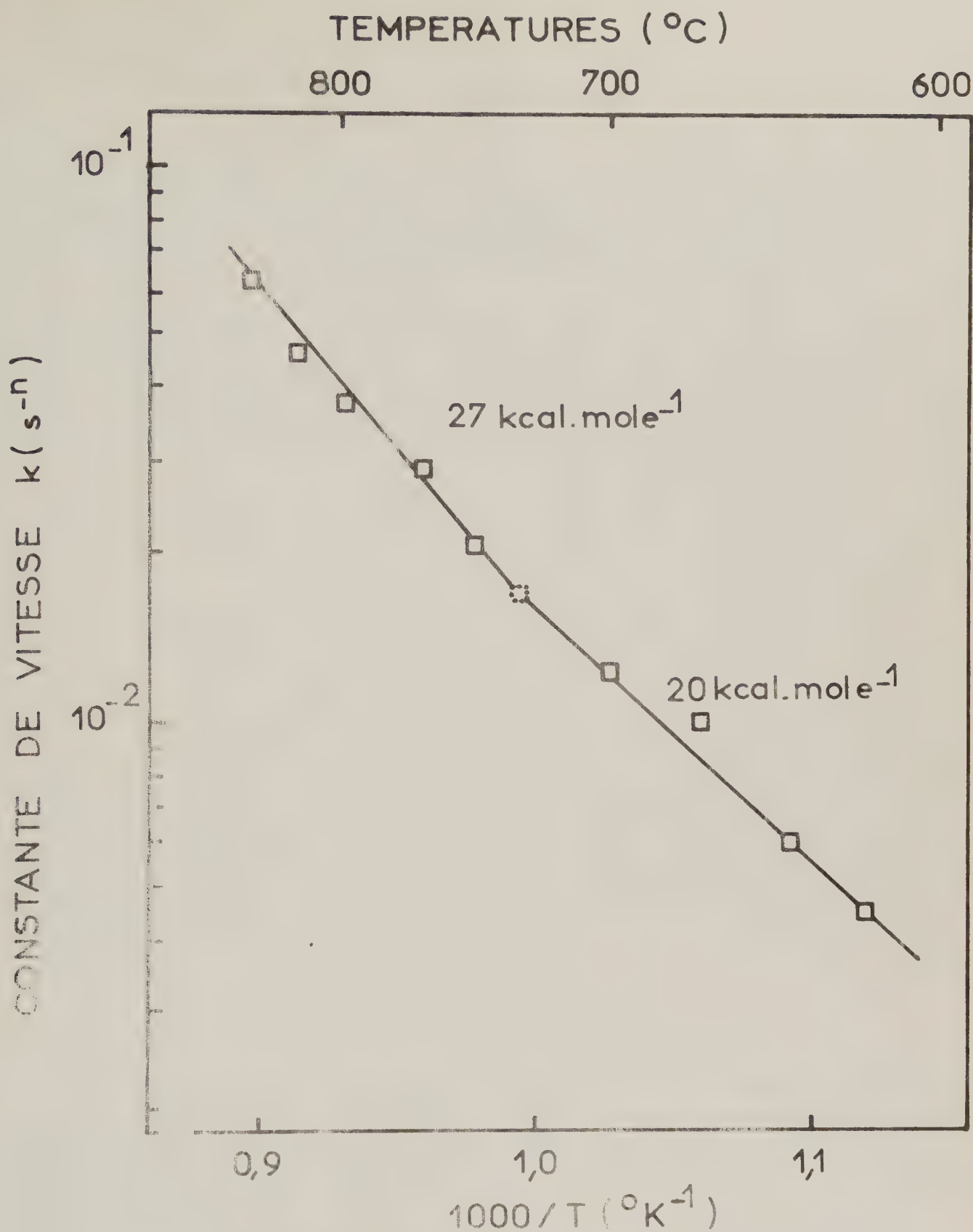


Figure 13 : Transformées linéaires des isothermes de retrait des particules de dioxyde de titane de $13 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ($n = 0,38$).





4 : Transformées d'Arrhénius relatives au frittage des comprimés de particules polyélectriques de dioxyde de titane de $13 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

TABLEAU V

	T°C	k (s ⁻ⁿ)	lg k
n = 0,33	620	0,45 . 10 ⁻²	3,65
	640	0,6 . 10 ⁻²	3,78
	670	1,0 . 10 ⁻²	2,00
	700	1,23 . 10 ⁻²	2,09
n = 0,35	730	1,7 . 10 ⁻²	2,23
n = 0,38	750	2,2 . 10 ⁻²	2,34
	770	2,9 . 10 ⁻²	2,46
	800	3,8 . 10 ⁻²	2,58
	820	4,7 . 10 ⁻²	2,67
	840	6,3 . 10 ⁻²	2,80

1.2.2. Conclusions

Le comportement d'un échantillon constitué de particules de formes et de tailles diverses est très différent de celui d'un échantillon de surface spécifique voisine, mais constitué de particules sphériques de mêmes tailles. Alors que pour ce dernier, une évolution linéaire du taux de retrait en fonction du temps est observée, le retrait des échantillons confectionnés avec des particules irrégulières de surface 13 m² g⁻¹ est fonction exponentielle du temps comme le prévoit l'équation 2 (chapitre I) :

$$\frac{\Delta L}{L_0} = (K D t)^n \quad (2)$$

Cependant, la vérification d'une telle équation ne peut être que fortuite, car cette équation est établie en supposant d'une part que les particules sont sphériques et que, d'autre part, il y a formation entre elles d'un col de rayon de courbure négatif et très inférieur à leur rayon. Ceci indique que l'équation 1 (chapitre I), qui exprime le taux de retrait en fonction du rayon de la zone de jonction et du rayon des particules, n'est pas valable et que par conséquent, l'équation 2 ne peut être retenue.

1.3. Echantillons de surfaces spécifiques comprises entre 66 et 194 m² g⁻¹

1.3.1. Etude cinétique

Les isothermes de retrait obtenues pour le frittage de comprimés confectionnés à partir des particules les plus petites (diamètre compris entre 80 Å et 240 Å), dans un domaine de température entre 590 et 840°C présentent toutes la même allure.

Les figures 15 et 16 représentent respectivement les isothermes obtenues pour le frittage de comprimés de particules d'un diamètre moyen de 110 Å ($140 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) et de 170 Å ($91 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Ces isothermes montrent que le taux de retrait linéaire est directement proportionnel au temps au début du phénomène. La vitesse de retrait croît avec la température et le taux de retrait qui se produit à vitesse constante croît également avec la température. Pour les comprimés de particules d'oxyde d'une surface de $140 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, ce retrait se limite à quelques % du retrait final théorique au bout de 20 secondes à 590°C alors qu'il atteint 80 % de ce retrait en moins de 10 secondes à 840°C.

Le tableau VI donne, pour différentes températures, les valeurs de la vitesse de retrait pendant la loi linéaire :

$$v = \frac{\Delta L}{L_0} \frac{1}{t}$$

Les énergies apparentes d'activation E déterminées à partir de la pente des transformées d'Arrhénius correspondantes (figure 17) sont données dans le tableau VII.

TABLEAU VII

$S \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$	$\phi \text{ Å}$	$E \text{ kcal mole}^{-1}$
66	240	22
91	170	23
140	110	23
162	95	27
194	80	20

Les valeurs de l'énergie apparente d'activation sont du même ordre de grandeur et en moyenne égales à $23 \text{ kcal mole}^{-1}$ (énergie apparente d'activation de la première étape du frittage des particules sphériques d'une surface

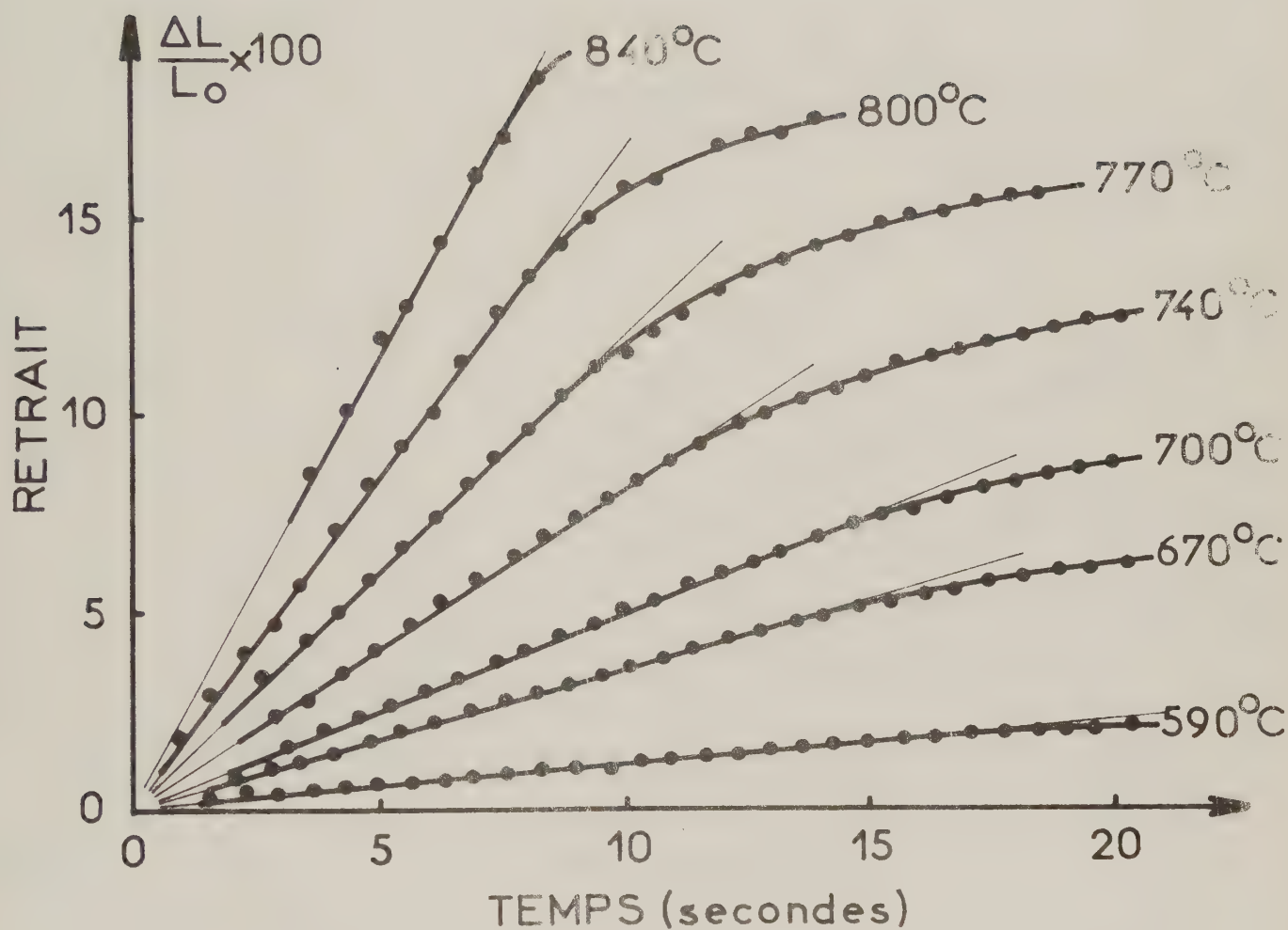
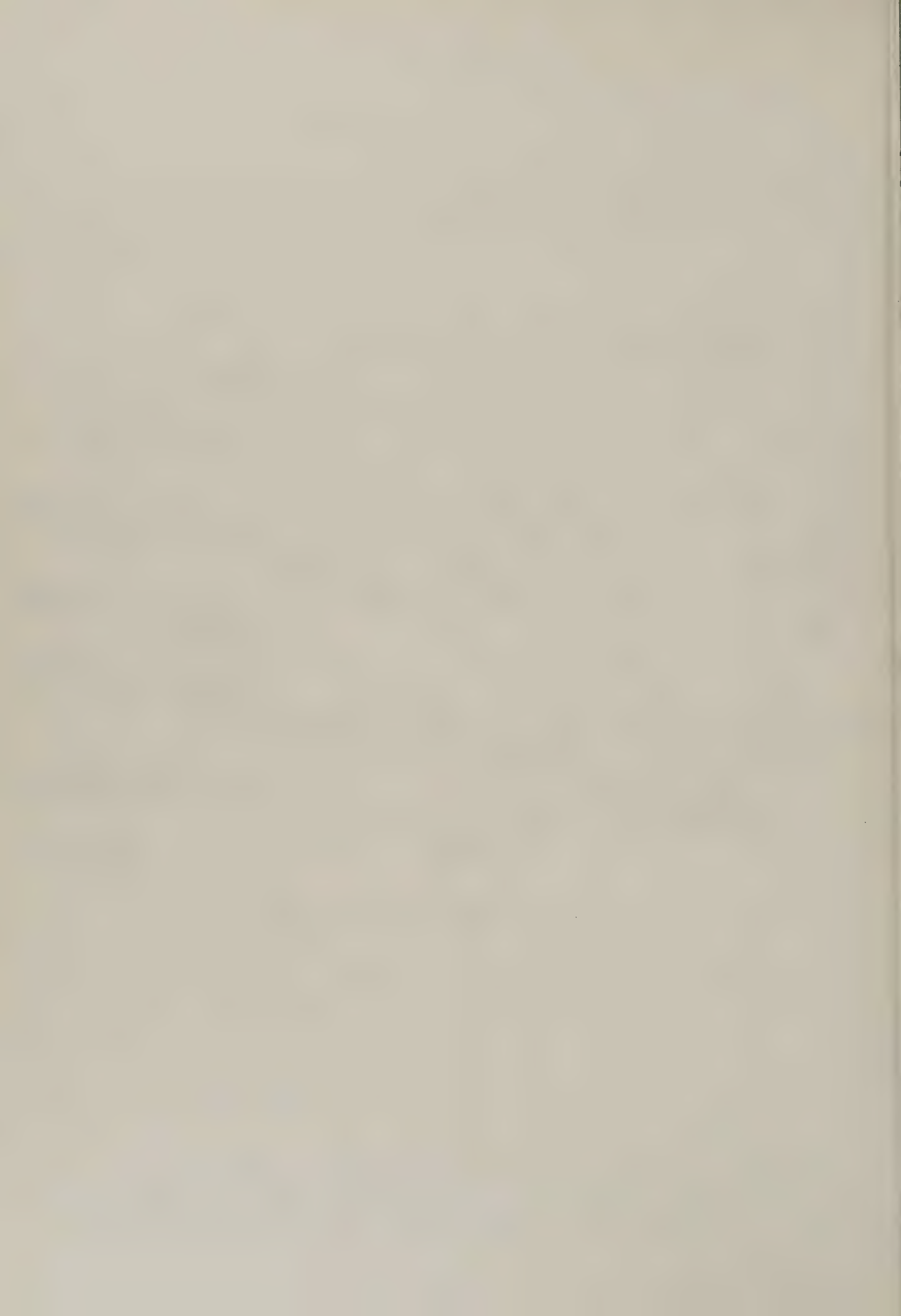


Figure 15 : Isothermes de retrait de comprimés de particules de dioxyde de titane de $140 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.



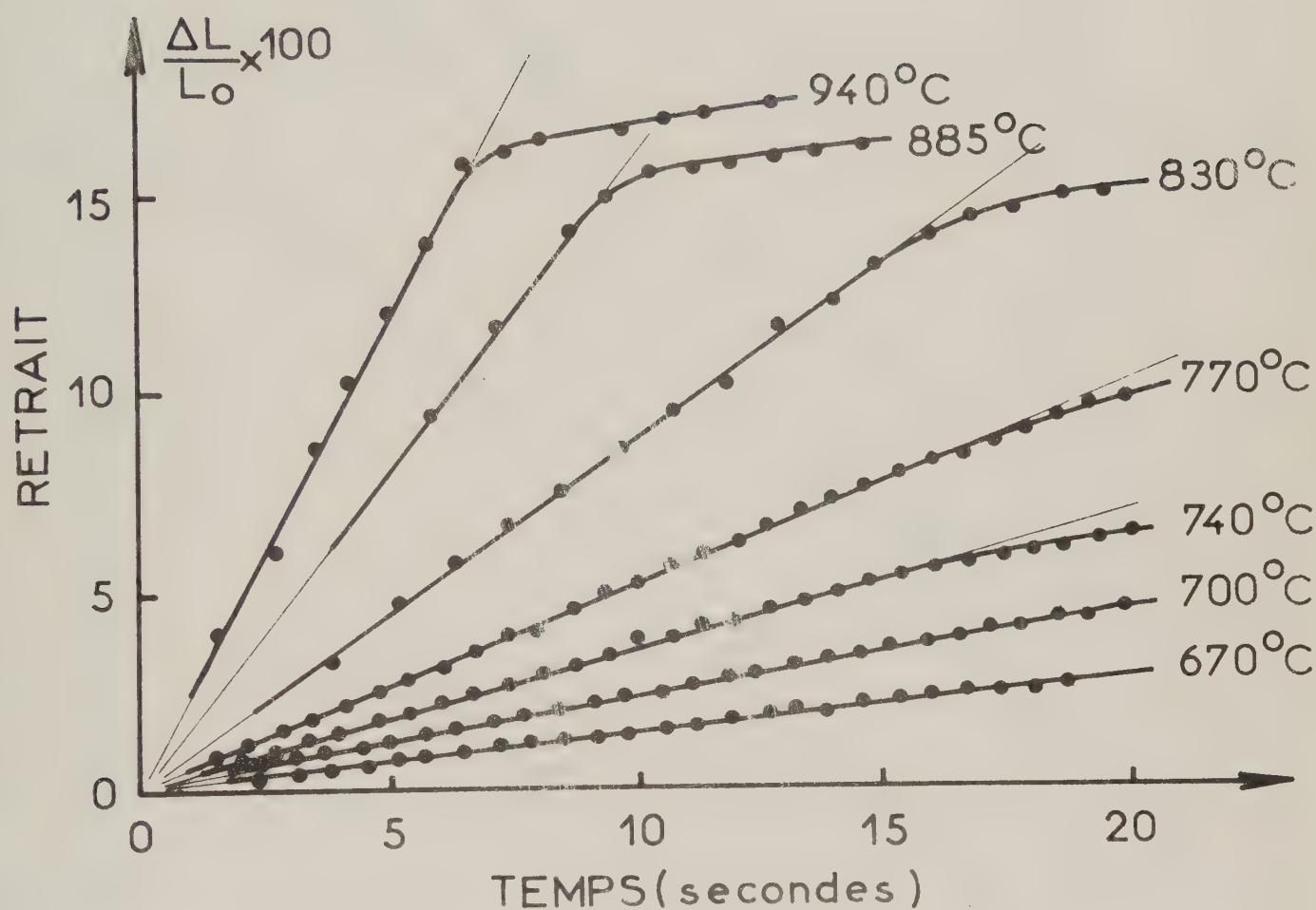


Figure 16 : Isothermes de retrait de comprimés de particules de dioxyde de titane de $91 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

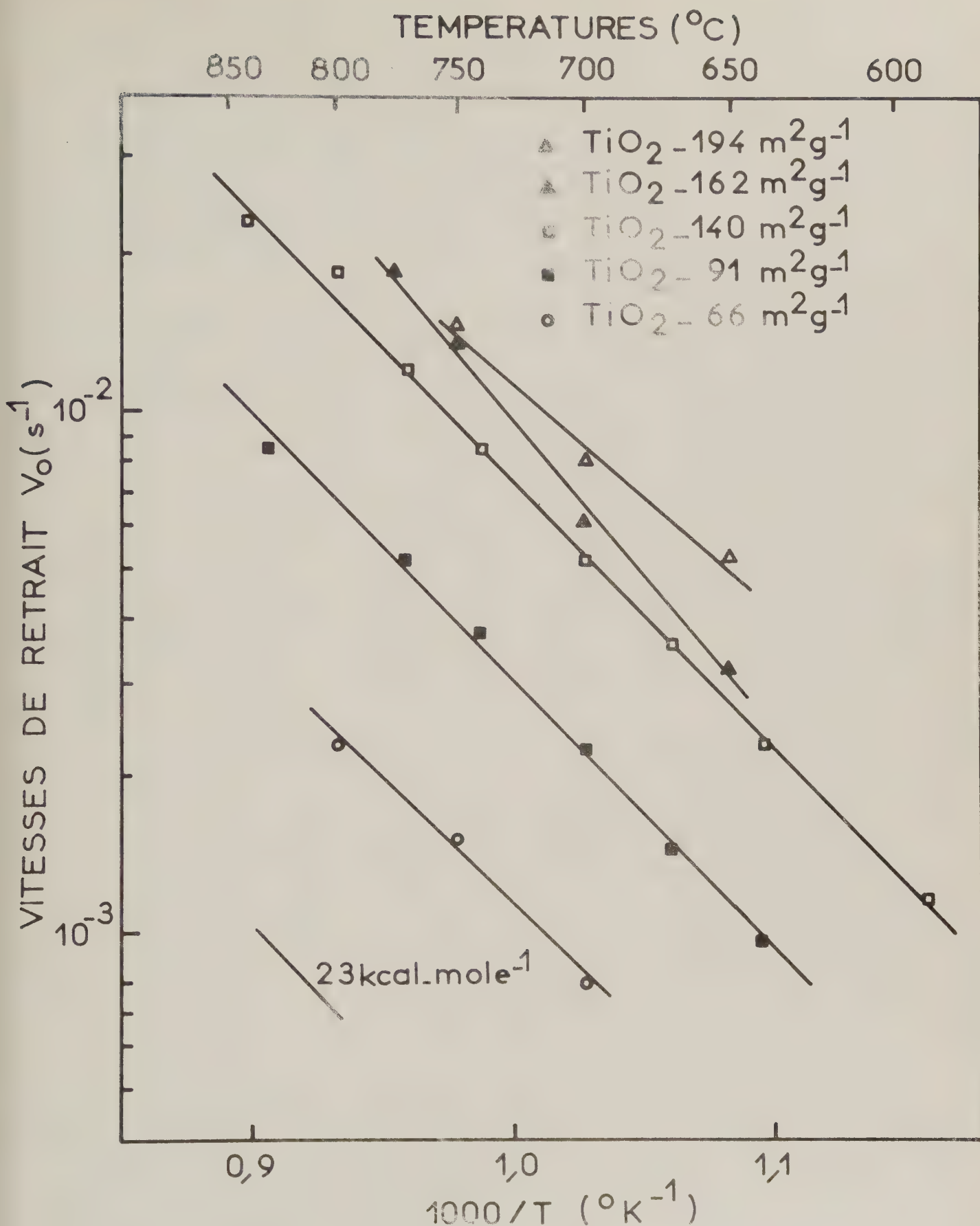


Figure 17 : Transformées d'Arrhénius relatives au frittage des échantillons de dioxyde de titane de surfaces comprises entre 66 et 194 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$.



TABLEAU VI

T°C	66 m ² g ⁻¹		91 m ² g ⁻¹		140 m ² g ⁻¹		162 m ² g ⁻¹		194 m ² g ⁻¹	
	v s ⁻¹	lg v	v s ⁻¹	lg v	v s ⁻¹	lg v	v s ⁻¹	lg v	v s ⁻¹	lg v
590					1,15.10 ⁻³	3,06				
640			0,95.10 ⁻³	4,98						
650							3,2.10 ⁻³	3,51	0,52.10 ⁻²	3,72
670			1,45.10 ⁻³	3,16	3,6.10 ⁻³	3,56				
700	0,8.10 ⁻³	4,90	2,25.10 ⁻³	3,35	5,21.10 ⁻³	3,72	6,2.10 ⁻³	3,79	8,15.10 ⁻³	3,91
740			3,7.10 ⁻³	3,58	8,5.10 ⁻³	3,93				
750	0,15.10 ⁻²	3,18					1,35.10 ⁻²	2,13	1,49.10 ⁻²	2,17
770			5,30.10 ⁻³	3,72	1,19.10 ⁻²	2,08				
775							1,87.10 ⁻²	2,27		
800	0,23.10 ⁻²	3,36			1,85.10 ⁻²	2,27				
830			0,86.10 ⁻²	3,93						
840					2,28.10 ⁻²	2,36				
885			1,53.10 ⁻²	3,18						
940			2,30.10 ⁻²	3,36						

de $10,6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$).

D'autre part, la figure 18 qui représente les isothermes de retrait obtenues pour les échantillons de différentes surfaces spécifiques à 700°C montre que la vitesse de frittage croît avec la surface spécifique.

1.3.2. Etude texturale

L'étude de l'évolution texturale des particules fines a été effectuée sur un lot de $97 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ dont le comportement au cours du frittage correspond à celui des lots de 66; 91 ; 140 ; 162 et $194 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (taux de retrait linéaire directement proportionnel au temps au début du phénomène puis vitesse de frittage décroissante). Les divers taux de retrait pour lesquels des échantillons ont été préparés sont précisés par des flèches sur la figure 19.

Aucune différence marquée, en ce qui concerne la taille des grains, ne peut être mise en évidence entre le cliché 12 relatif à un échantillon non traité et le cliché 13 correspondant à un échantillon ayant seulement subi le traitement de mise en température (flèche 1, figure 19). Par contre, bien que le taux de retrait obtenu soit négligeable (0,3 %, la diminution de surface spécifique est importante : environ 18 %.

L'examen du cliché 14 obtenu pour un échantillon traité au cours de la première période de retrait (flèche 2, vitesse de retrait constante) montre que la taille des grains reste sensiblement constante. En revanche, lorsque le retrait atteint 8,25 % (flèche 3, cliché 15) et que la vitesse de frittage commence à décroître, il se produit un fort grossissement des grains qui apparaît encore plus nettement sur le cliché 17 obtenu pour un échantillon ayant atteint un retrait de 14,95 % (flèche 4, figure 19) et sur le cliché 17 correspondant à un comprimé fritté deux heures pour un taux de retrait de 17,70 % (flèche 5 de la figure 19).

1.3.3. Conclusions

Les très petites particules de dioxyde de titane (surface spécifique comprise entre 66 et $194 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) présentent un comportement particulier au cours du frittage. Au début de ce phénomène, le taux de retrait est directement proportionnel au temps et l'énergie apparente d'activation est la même que celle déterminée pour la première étape du frittage de particules sphériques d'une surface spécifique de $10,6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ($23 \text{ kcal mole}^{-1}$). D'autre part, l'étude de l'évolution texturale d'un échantillon d'une surface de $97 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ montre que tant que la loi linéaire de retrait en fonction du temps est observée, il n'y a pas de grossissement

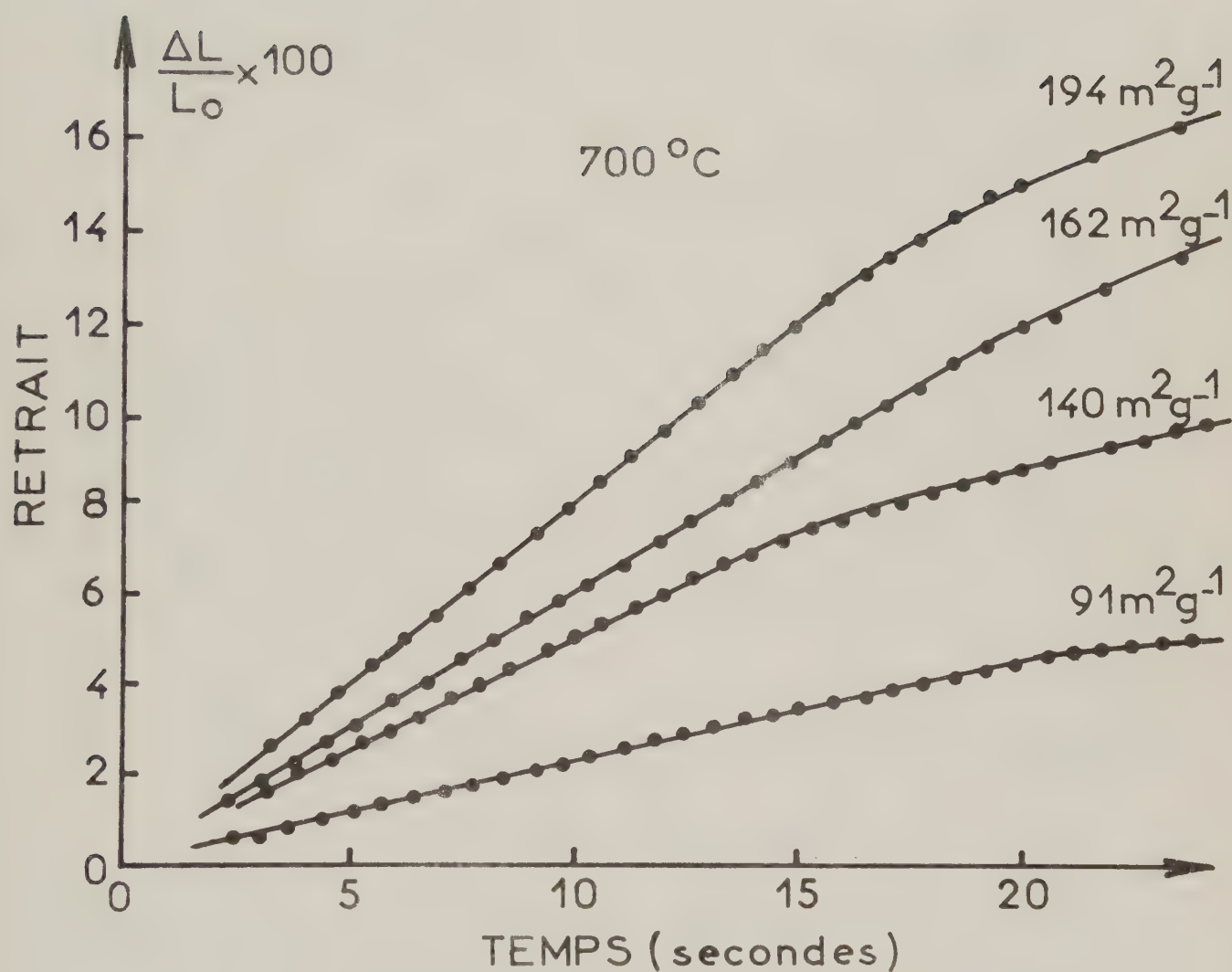


Figure 18 : Isothermes de retrait à 700°C de comprimés de dioxyde de titane de 194, 162, 140 et 91 m²g⁻¹.



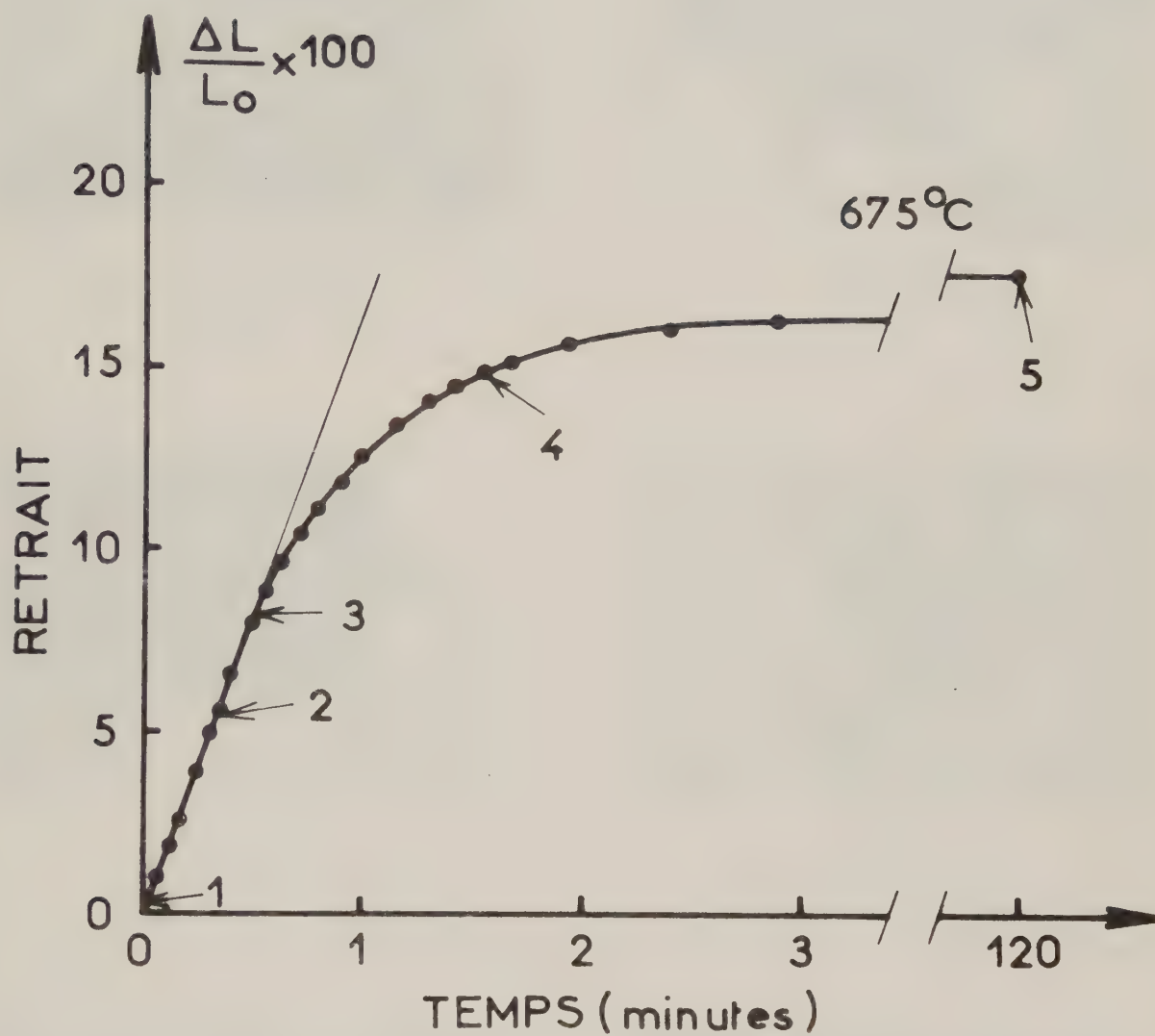
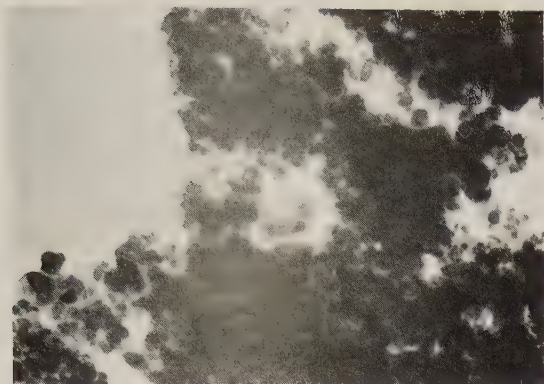
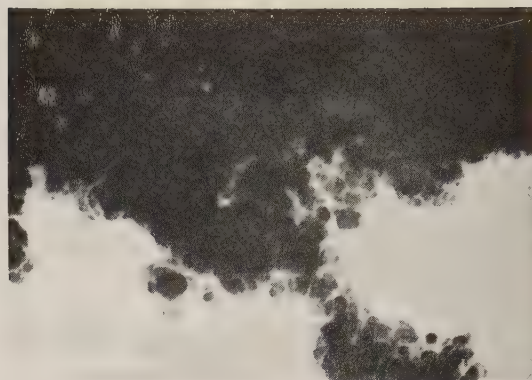


Figure 19 : Taux de retrait à 675°C des échantillons de TiO_2 ($97 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$) préparés pour l'étude texturale.

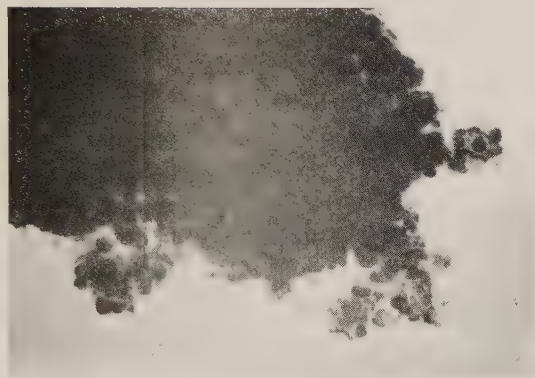




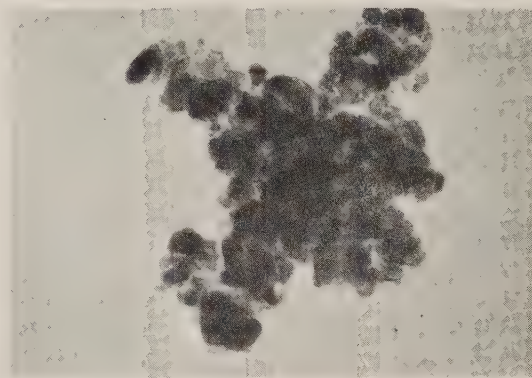
Cliché 12
 TiO_2 97 m²g⁻¹ - Cru



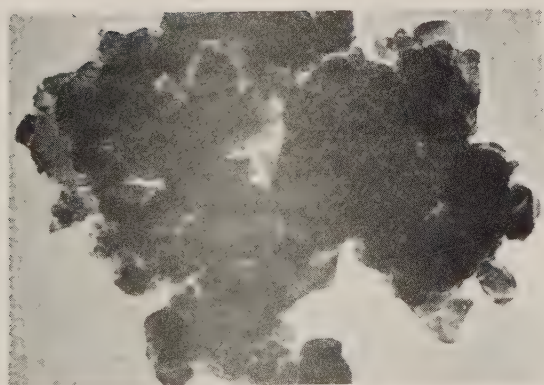
Cliché 13
 TiO_2 97 m²g⁻¹ - 0,3 %



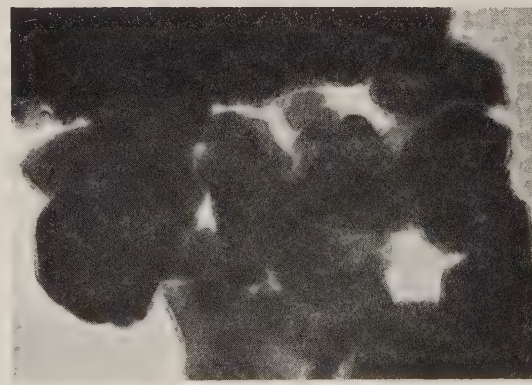
Cliché 14
 TiO_2 97 m²g⁻¹ - 5,5 %



Cliché 15
 TiO_2 97 m²g⁻¹ - 8,25 %



Cliché 16
 TiO_2 97 m²g⁻¹ - 14,95 %



Cliché 17
 TiO_2 97 m²g⁻¹ - 17,70 %

notable des grains. Par contre, lorsque ce grossissement se produit, la vitesse de frittage décroît. De plus, il faut remarquer que, lorsque le retrait commence le système a déjà subi une modification de sa surface spécifique et ne peut être décrit comme le comprimé cru, c'est-à-dire comme un ensemble de particules en contact. La forte diminution (18 %) de surface spécifique observée au cours de la mise en température conduit à penser qu'il est préférable de décrire l'ensemble du comprimé comme un solide polycristallin poreux, les pores étant constitués par les espaces interparticulaires de l'empilement initial.

2. ETUDE DU FRITTAGE DU DIOXYDE DE TITANE CONTENANT DES IONS HETEROVALENTS

L'introduction d'ions étrangers dans le réseau d'un oxyde peut modifier la nature et la concentration des défauts ponctuels présents à l'intérieur du solide. Dans le but de préciser le rôle de ces défauts, dans la première étape du frittage de petites particules d'oxyde, l'influence de la présence d'ions Ga^{3+} , Sb^{5+} ou Nb^{5+} sur le comportement de petites particules d'oxyde, de surfaces spécifiques voisines de $100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ et présentant le même aspect textural (particules polyédriques homodispersés) que les échantillons d'oxyde pur de surface équivalente, a été étudiée.

2.1. Echantillons contenant des ions Ga^{3+}

Les ions Ga^{3+} incorporés dans le réseau de l'oxyde peuvent se placer soit en position réticulaire, soit en position interstitielle.

Dans le premier cas, le déficit de charges dû à la présence d'ions Ga^{3+} doit être compensé par la formation de lacunes anioniques. Par contre, si les ions Ga^{3+} occupent des positions interstitielles, l'excès de charge ne peut être compensé que par la disparition de lacunes anioniques. En effet, l'étude par résonance paramagnétique électronique montre qu'il n'y a pas de signal correspondant à des ions Ti^{3+} qui seraient également susceptibles (s'ils sont en position réticulaire), de compenser un excès de charge. Il faut remarquer que cette dernière hypothèse implique également la présence de lacunes anioniques, c'est-à-dire le partage des ions Ga^{3+} entre les sites réticulaires et interstitiels.

2.1.1. Etude cinétique

Les isothermes obtenues pour le frittage de comprimés de particules d'oxyde contenant des ions Ga^{3+} (figure 20) ont la même allure que celles obtenues

pour le frittage des particules fines d'oxyde pur (figure 16). Le tableau VIII donne les valeurs de la vitesse initiale de frittage déterminée à partir de la pente de la portion linéaire des courbes de retrait, ainsi que $\lg v$ à différentes températures pour les différents lots utilisés.

TABLEAU VIII

T°C	TiO ₂ Ga 0,08		TiO ₂ Ga 0,55		TiO ₂ Ga 0,8		TiO ₂ Ga 1,2	
	v s ⁻¹	lg v	v s ⁻¹	lg v	v s ⁻¹	lg v	v s ⁻¹	lg v
700	2,5.10 ⁻³	3,40	2,4.10 ⁻³	3,38	2,4.10 ⁻³	3,38	1,6.10 ⁻³	3,20
750	4,85.10 ⁻³	3,69	3,95.10 ⁻³	3,60	4,55.10 ⁻³	3,66	3,10.10 ⁻³	3,49
800	7,4.10 ⁻³	3,87	7,5.10 ⁻³	3,88	7,6.10 ⁻³	3,88	5,90.10 ⁻³	3,77

La comparaison de ces valeurs, illustrées par le diagramme d'Arrhénius de la figure 21, avec les résultats relatifs au frittage du lot de particules fines d'oxyde pur de surface voisine (91 m² g⁻¹) ne permet pas de mettre en évidence une influence de l'incorporation d'ions gallium à des teneurs comprises entre 0,08 et 1,2 %.

Les énergies apparentes d'activation E déterminées pour cette étape de frittage sont toujours voisines de 23 kcal mole⁻¹ comme le montre le tableau IX.

TABLEAU IX

lot	E kcal mole ⁻¹
TiO ₂ Ga 0,08	23
TiO ₂ Ga 0,55	23
TiO ₂ Ga 0,8	24
TiO ₂ Ga 1,2	27

2.1.2. Conclusion

L'introduction d'ions gallium à différentes teneurs dans des petites particules d'oxyde de titane ne modifie pas la cinétique de frittage. La vitesse et l'énergie apparente d'activation restent sensiblement identiques à celles ob-

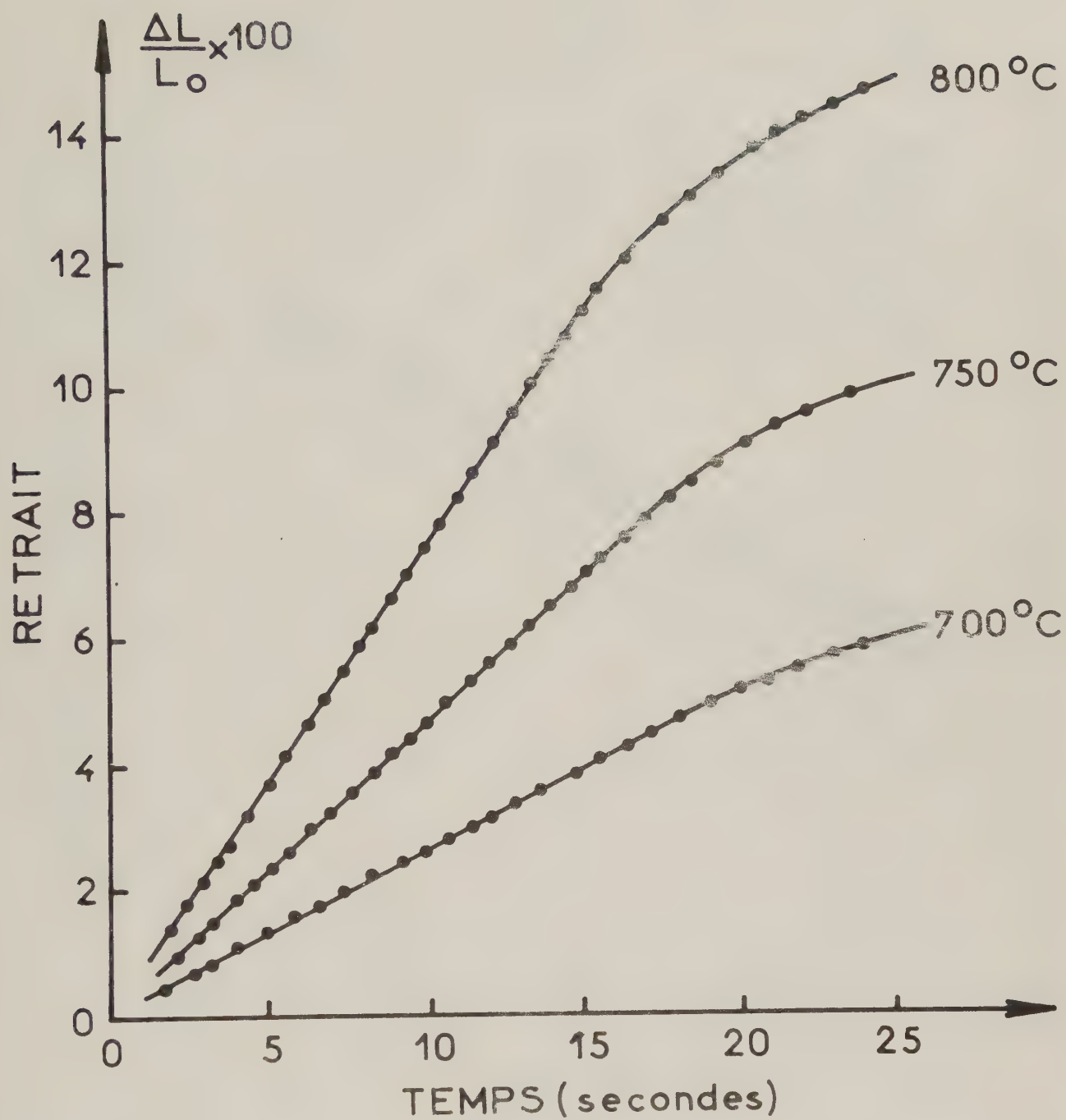


Figure 20 : Isothermes de retrait de comprimés de dioxyde de titane contenant 0,08 ions Ga^{3+} pour 100 Ti^{4+} .

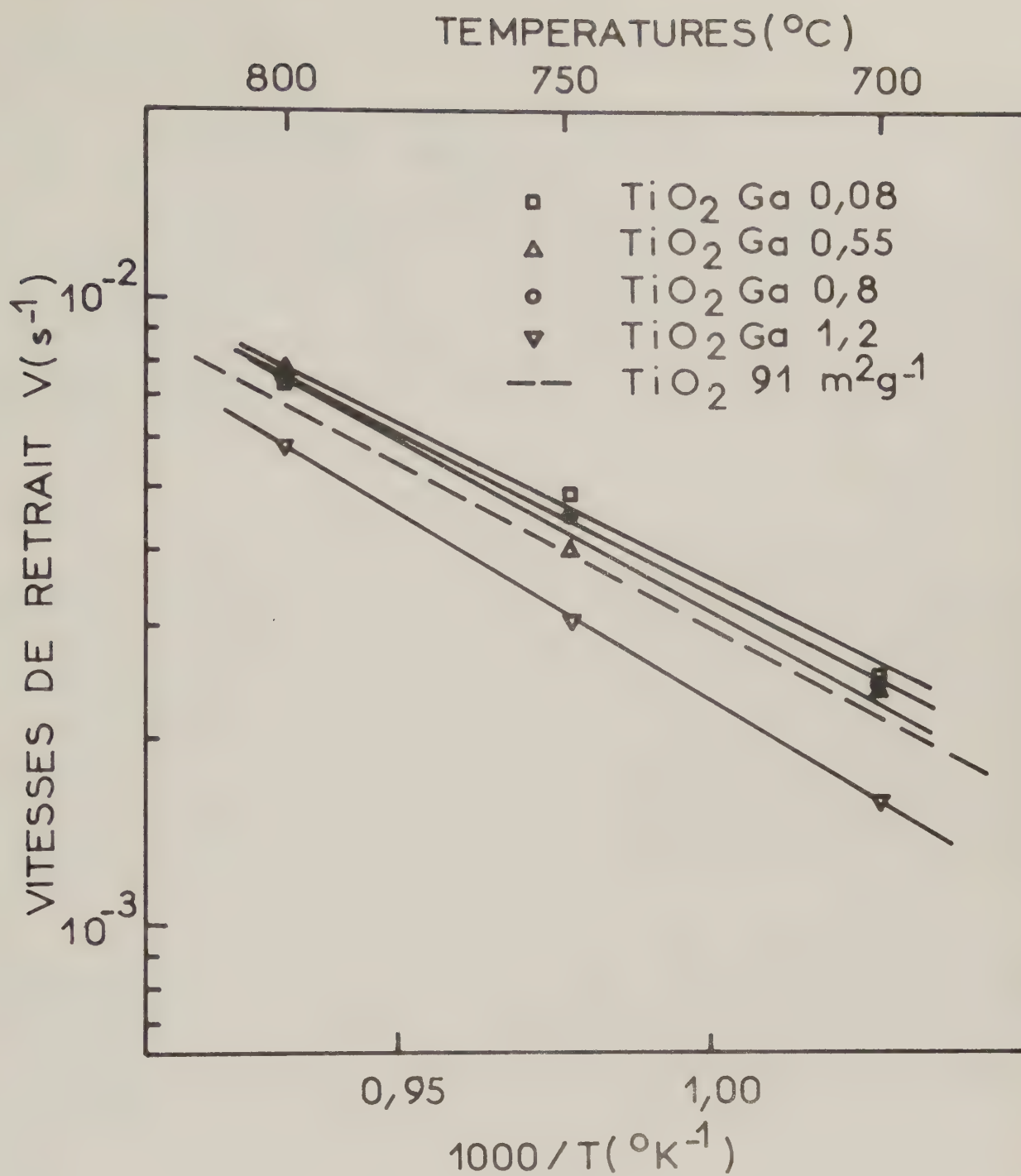


Figure 21 : Transformées d'Arrhénius relatives au frittage des comprimés de dioxyde de titane contenant des ions Ga^{3+} .

servées pour le frittage de petites particules d'oxyde pur.

2.2. Echantillons contenant des ions Sb^{5+}

L'excès de charge apporté par l'introduction d'ions Sb^{5+} dans le réseau de l'anatase peut être compensé soit par la présence de lacunes de titane soit par la présence d'ions Ti^{3+} . L'étude par résonance paramagnétique électronique montre l'apparition d'un spectre qui a été attribué à la présence de deux espèces paramagnétiques identifiées comme étant des ions Ti^{3+} placés soit en position réticulaire soit en position interstitielle (20).

2.2.1. Etude cinétique

Si l'introduction d'ions Ga^{3+} ne modifie pas sensiblement l'allure des courbes cinétiques de frittage ni l'énergie apparente d'activation, l'introduction d'ions Sb^{5+} fait apparaître après une première période où le retrait évolue de manière directement proportionnelle au temps, une deuxième portion linéaire de retrait en fonction du temps. Les résultats obtenus sont comparables aux résultats obtenus pour le frittage du lot de particules sphériques d'une surface de $10,6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. La figure 22 montre par exemple les résultats obtenus pour le frittage de comprimés de particules de dioxyde de titane contenant 0,1 ions Sb^{5+} pour 100 ions Ti^{4+} .

Le diagramme d'Arrhénius (figure 23) obtenu à partir des valeurs de la vitesse de retrait v_1 , données dans le tableau X, montre que la présence d'ions Sb^{5+} ne modifie pas sensiblement l'énergie apparente d'activation de la première étape linéaire du frittage. La vitesse de cette première étape est peu modifiée mais paraît cependant décroître lorsque la teneur en Sb^{5+} croît.

TABLEAU X

T°C	TiO ₂ Sb 0,1		TiO ₂ Sb 1,0		TiO ₂ Sb 1,5	
	$v_1 \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$\lg v_1$	$v_1 \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$\lg v_1$	$v_1 \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$\lg v_1$
625	$0,85 \cdot 10^{-3}$	4,93				
650	$1,35 \cdot 10^{-3}$	3,13				
675	$1,7 \cdot 10^{-3}$	3,23				
700	$2,45 \cdot 10^{-3}$	3,38	$1,75 \cdot 10^{-3}$	3,24	$1,5 \cdot 10^{-3}$	3,18
725	$3,17 \cdot 10^{-3}$	3,50				
750	$4,45 \cdot 10^{-3}$	3,65	$3,3 \cdot 10^{-3}$	3,52	$2,9 \cdot 10^{-3}$	3,46
775	$5,55 \cdot 10^{-3}$	3,74	$4,7 \cdot 10^{-3}$	3,67	$3,77 \cdot 10^{-3}$	3,58
800			$6,7 \cdot 10^{-3}$	3,83	$5,1 \cdot 10^{-3}$	3,71

Les valeurs de v_2 et de $\lg v_2$ obtenues à partir de la deuxième partie linéaire des courbes de retrait sont groupées dans le tableau XI.

TABLEAU XI

T°C	TiO ₂ Sb 0,1		TiO ₂ Sb 1,0		TiO ₂ Sb 1,5	
	v_2 (s ⁻¹)	$\lg v_2$	v_2 (s ⁻¹)	$\lg v_2$	v_2 (s ⁻¹)	$\lg v_2$
625	$1,8 \cdot 10^{-4}$	4,26				
650	$2,9 \cdot 10^{-4}$	4,46				
675	$4,8 \cdot 10^{-4}$	4,68				
700	$8,5 \cdot 10^{-4}$	4,93	$2,2 \cdot 10^{-4}$	4,34	$1,3 \cdot 10^{-4}$	4,11
725	$1,85 \cdot 10^{-3}$	3,27				
750	$5,2 \cdot 10^{-3}$	3,72	$1,39 \cdot 10^{-3}$	3,14	$8,9 \cdot 10^{-4}$	4,95
775	$1,13 \cdot 10^{-2}$	2,05	$3,9 \cdot 10^{-3}$	3,59	$2,03 \cdot 10^{-3}$	3,31
800			$8,4 \cdot 10^{-3}$	3,92	$5,1 \cdot 10^{-3}$	3,71

Ces valeurs sont représentées sous la forme d'un diagramme d'Arrhénius (figure 23) d'où une énergie apparente d'activation de 75 kcal mole⁻¹ correspondant à la deuxième période linéaire du frittage peut être déduite pour les oxydes contenant respectivement 1,0 et 1,5 ions Sb⁵⁺ pour 100 Ti⁴⁺ (à des températures comprises entre 700 et 800°C). Par contre, dans le cas de la plus faible teneur (0,1 %), l'énergie apparente d'activation croît avec la température. Elle passe de 33 kcal mole⁻¹ entre 625 et 650°C à 75 kcal mole⁻¹ pour les températures supérieures à 725°C.

La comparaison des vitesses de frittage déterminées à partir de la pente de la deuxième portion linéaire des courbes de retrait montre que dans le domaine de température où les énergies d'activation sont identiques (75 kcal mole⁻¹), la vitesse décroît quand la teneur initiale en ions Sb⁵⁺ croît.

Dans le tableau XII sont résumées les valeurs des énergies apparentes d'activation E_1 déterminées pour l'étape initiale et E_2 pour la deuxième étape du frittage des oxydes renfermant diverses teneurs en ions antimoine. Le domaine de températures pour lequel ces valeurs ont été déterminées est indiqué entre parenthèses.

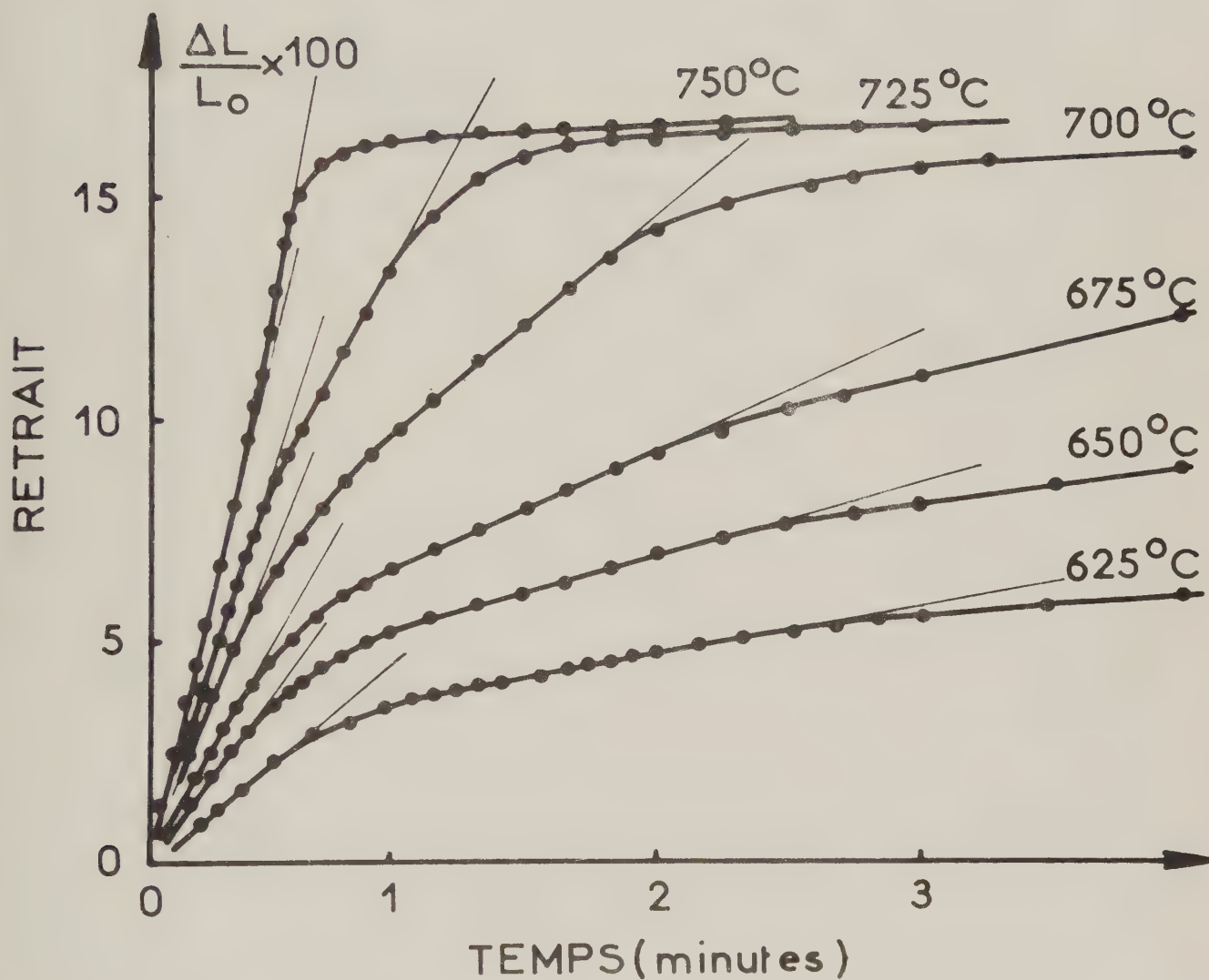


Figure 22 : Isothermes de retrait de comprimés de dioxyde de titane contenant 0,1 ions Sb^{5+} pour 100 Ti^{4+} .

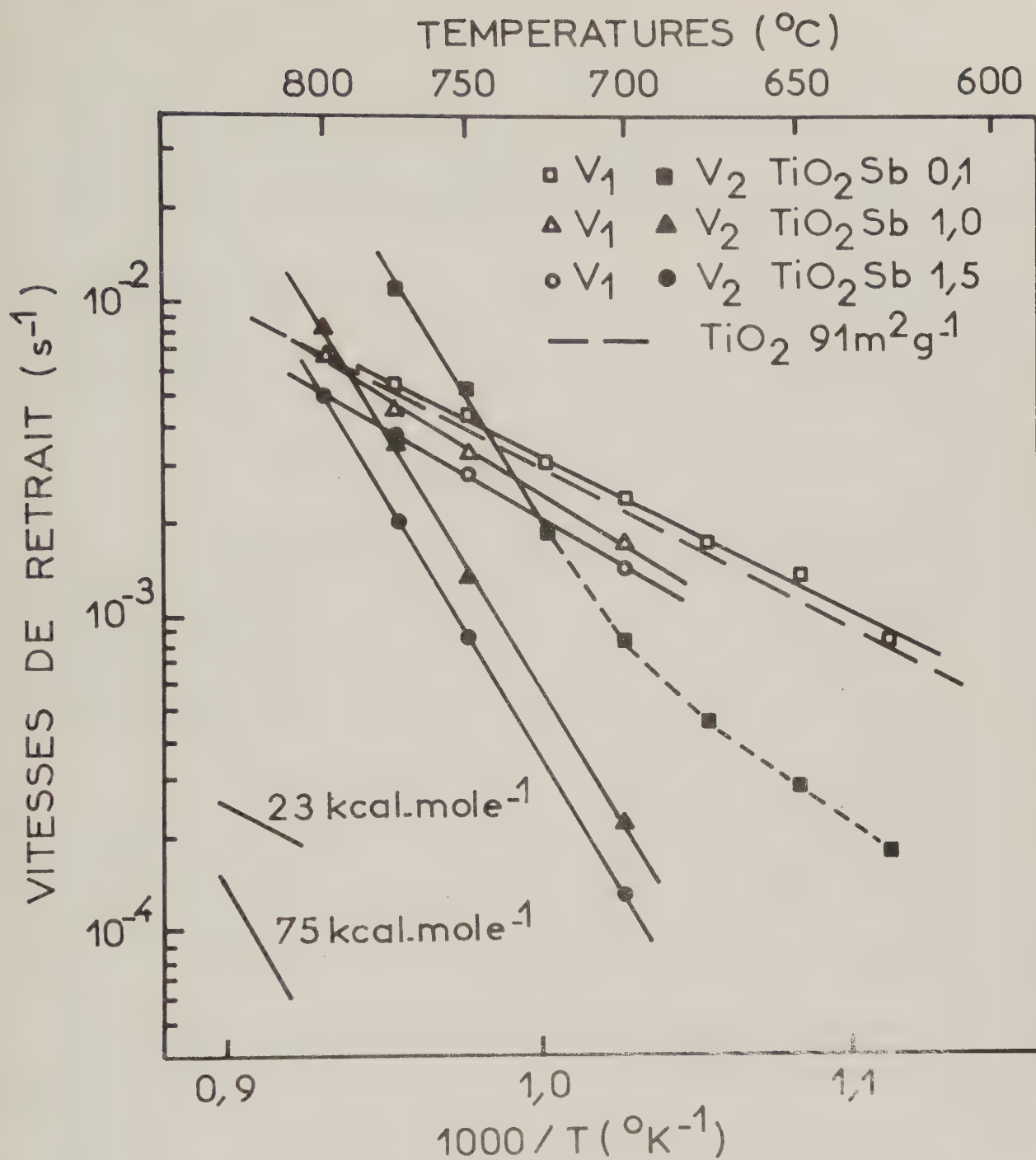


Figure 23 : Transformées d'Arrhénius relatives au frittage des comprimés de dioxyde de titane contenant des ions Sb^{5+} .

TABLEAU XII

lot	E_1 kcal mole ⁻¹	E_2 kcal mole ⁻¹
TiO ₂ Sb 0,1	23 (625-775°C)	33 (625-675°C) 75 (725-775°C)
TiO ₂ Sb 1,0	27 (700-800°C)	75 (700-800°C)
TiO ₂ Sb 1,5	25 (700-800°C)	75 (700-800°C)

2.2.2. Etude texturale

L'évolution texturale au cours du temps de comprimés de particules d'oxyde contenant 0,1 ions Sb⁵⁺ pour 100 Ti⁴⁺ a été suivie à la température de 675°C. Des clichés de microscopie électronique ainsi que la détermination des isothermes d'adsorption et de désorption d'azote ont été effectués sur des échantillons ayant subi les taux de retrait de 2,4 ; 5,15 ; 8,05 ; 14,8 et 16,90 %, précisés par des flèches sur la figure 24.

Les isothermes d'adsorption et de désorption d'azote tracées en portant le volume adsorbé V_a , exprimé en cm³ de gaz dans les conditions normales de température et de pression, par gramme de solide, en fonction de la pression relative P/P_0 de l'azote à sa température d'ébullition sont portées sur la figure 25 pour les divers échantillons étudiés.

A partir des isothermes d'adsorption, il est possible de déterminer l'aire spécifique S des solides étudiés. La figure 26a montre que tant qu'une loi linéaire de retrait est observée, cette aire est directement proportionnelle au taux de retrait. Cette figure fait de plus apparaître la forte diminution d'aire spécifique qui se produit au cours du traitement de mise en température de l'échantillon.

L'extrapolation de la droite représentant l'aire spécifique en fonction du taux de retrait permet de déterminer l'aire spécifique S_0 d'un échantillon porté à 675°C et ayant subi un retrait nul. En portant alors le taux de variation relative de surface $\Delta S/S_0$ en fonction du taux de retrait (figure 26b), on obtient une droite de pente 5, c'est-à-dire approximativement le nombre moyen de points de contact entre les particules dans le comprimé initial.

La courbe de répartition du rayon moyen des pores peut être déterminée à partir de la branche de désorption des isothermes. Le calcul effectué à l'aide d'un ordinateur utilise la méthode de BARRET, JOYNER et HALENDA ⁽²¹⁾. La fréquence cumulative $\Delta V_p / \Delta r_p$ est portée en fonction du rayon moyen des pores $\bar{r}_p$ (figure 27).

Il apparaît que le maximum de la courbe de répartition reste toujours compris entre 50 et 100 Å. La valeur du rayon moyen des pores, $\bar{r}_p$ (moyenne de la répartition), reste également sensiblement constante et voisine du rayon moyen des grains initiaux (90 Å).

Cette étude a été complétée par l'examen des clichés de microscopie électronique. Les clichés 19, 20 et 21 obtenus pour des échantillons ayant des taux de retrait respectifs de 2,4 %, 5,15 % et 8,05 % (flèches 1, 2 et 3, figure 24)) sont tout-à-fait comparables au cliché 18 correspondant à l'échantillon ayant subi seulement le traitement de mise en température. Il n'a pas été mis en évidence un grossissement marqué des grains au cours des deux étapes du frittage qui s'effectuent à vitesse constante. Par contre, un fort grossissement des grains apparaît sur les clichés 22 et 23 correspondant à des échantillons prélevés après la fin de la deuxième période linéaire (flèches 4 et 5 de la figure 24).

En résumé, l'étude de l'évolution texturale des comprimés d'oxyde contenant des ions antimoine, en fonction du taux de retrait montre que la taille des grains ainsi que le rayon moyen des pores restent sensiblement constants jusqu'à la fin de la deuxième étape au cours de laquelle le taux de retrait évolue de manière linéaire en fonction du temps. Ce résultat est à rapprocher des observations faites pour le lot d'oxyde pur d'une surface de $97 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ en remarquant que dans ce cas, une seule étape linéaire est observée et le grossissement des grains se produit immédiatement à l'issue de cette étape. Ceci montre que tant que la loi de retrait est linéaire en fonction du temps, il semble qu'il y a absence de migration des joints de grains.

2.2.3. Conclusions

L'introduction d'ions antimoine à diverses teneurs (0,1 à 1,5 %) dans le réseau du dioxyde de titane ne modifie pas sensiblement la première étape linéaire du frittage de comprimés de petites particules. Par contre, une deuxième étape linéaire analogue à celle observée pour le frittage des particules sphériques d'une surface de $10,6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ est de nouveau mise en évidence.

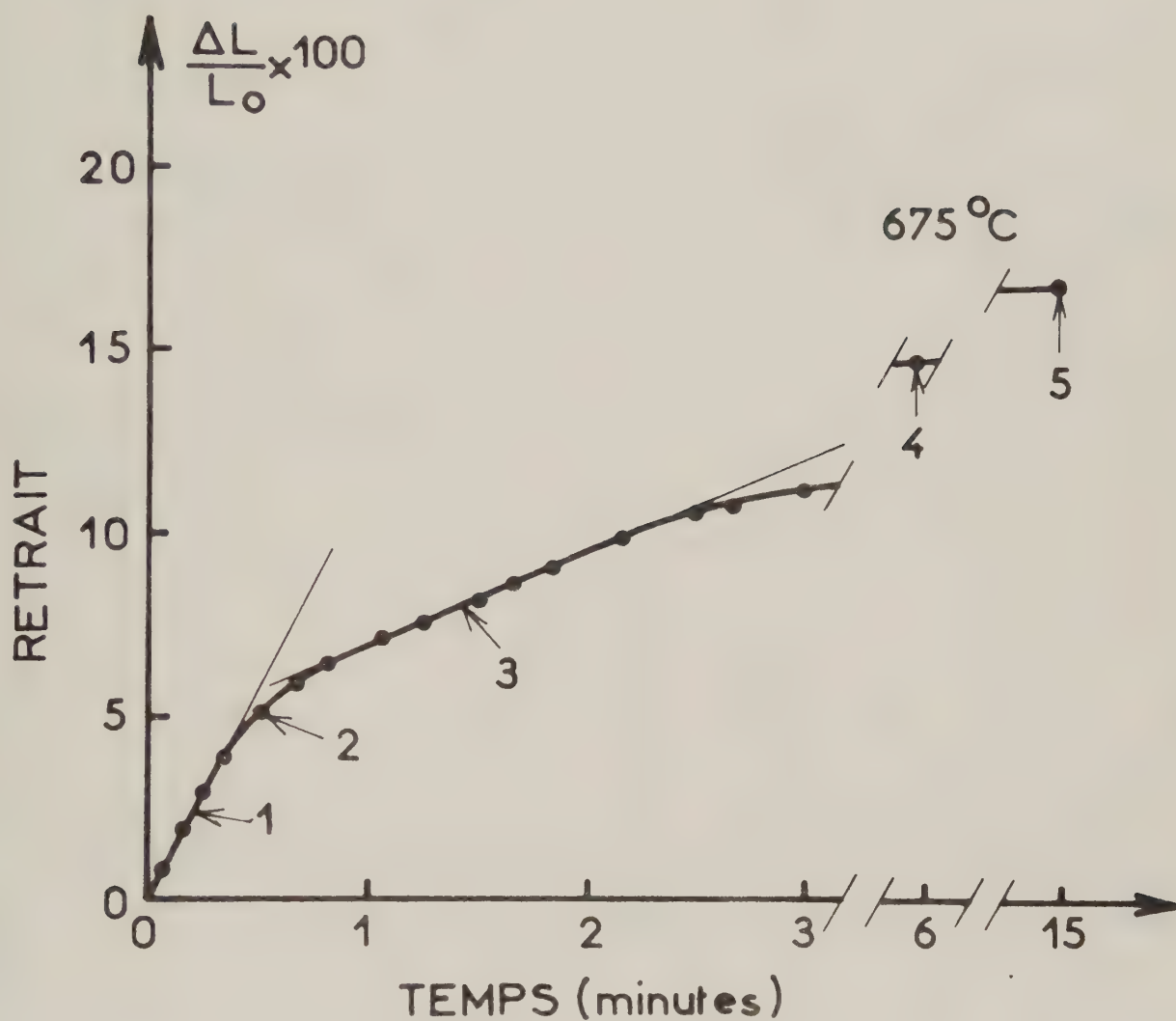
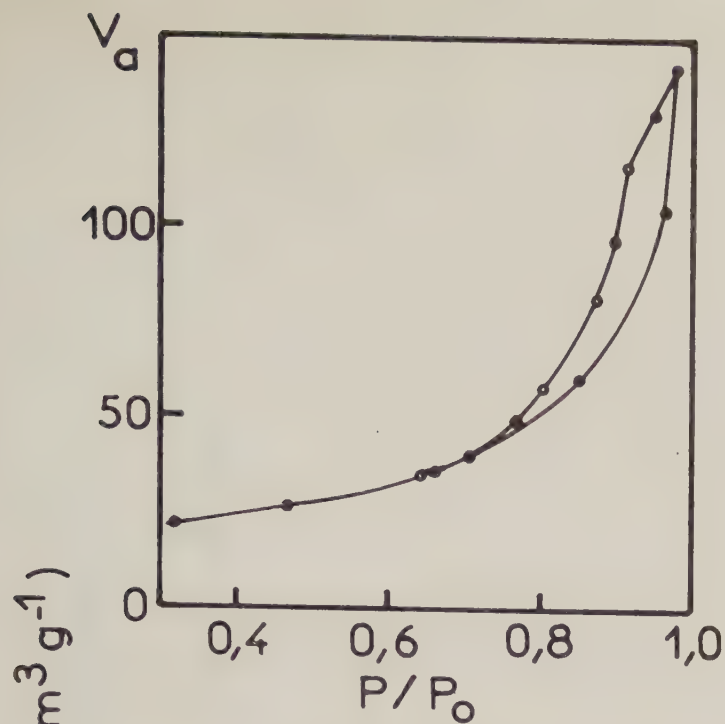
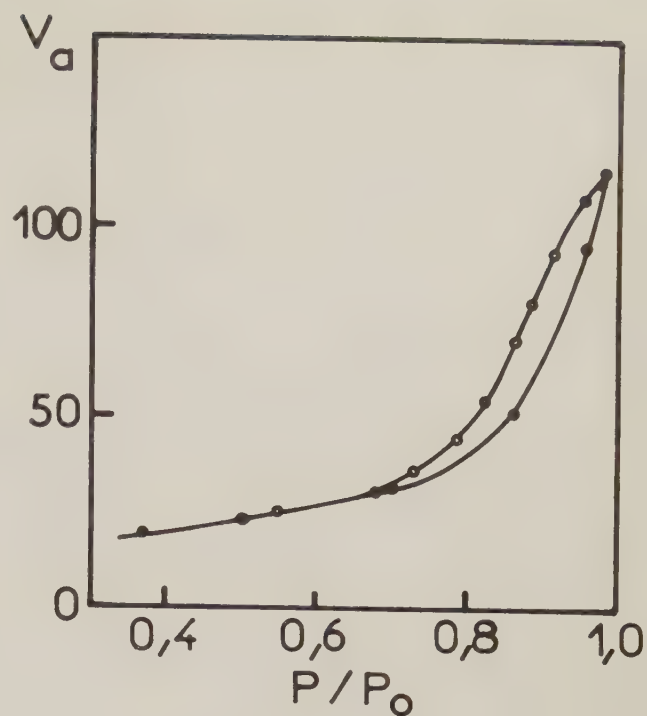


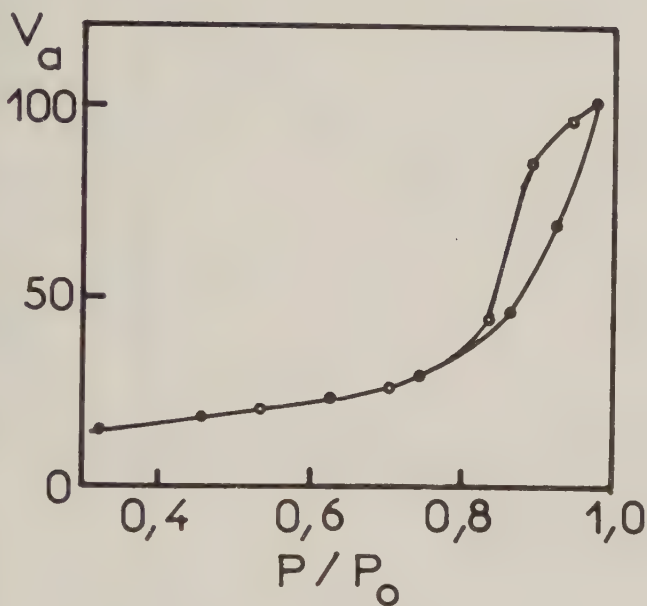
Figure 24 : Taux de retrait à 675°C des échantillons de TiO_2 - Sb 0,1 % préparés pour l'étude de l'évolution texturale.



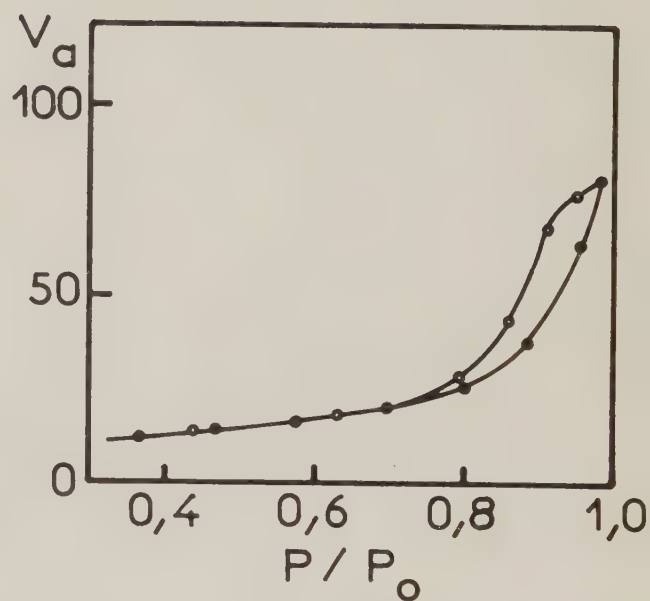
a - 0,0%



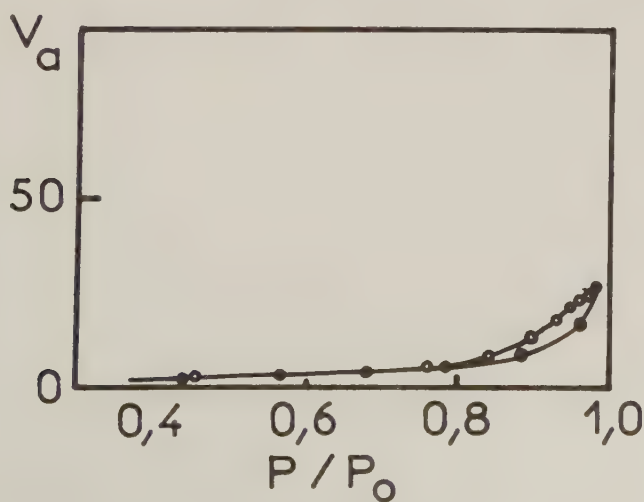
b - 2,4%



c - 5,15%



d - 8,05%



e - 14,8 %

PRESSIONS RELATIVES

Figure 25 : Isothermes d'adsorption et de désorption d'azote à -195°C sur les différents échantillons de TiO_2 - Sb 0,1 %.

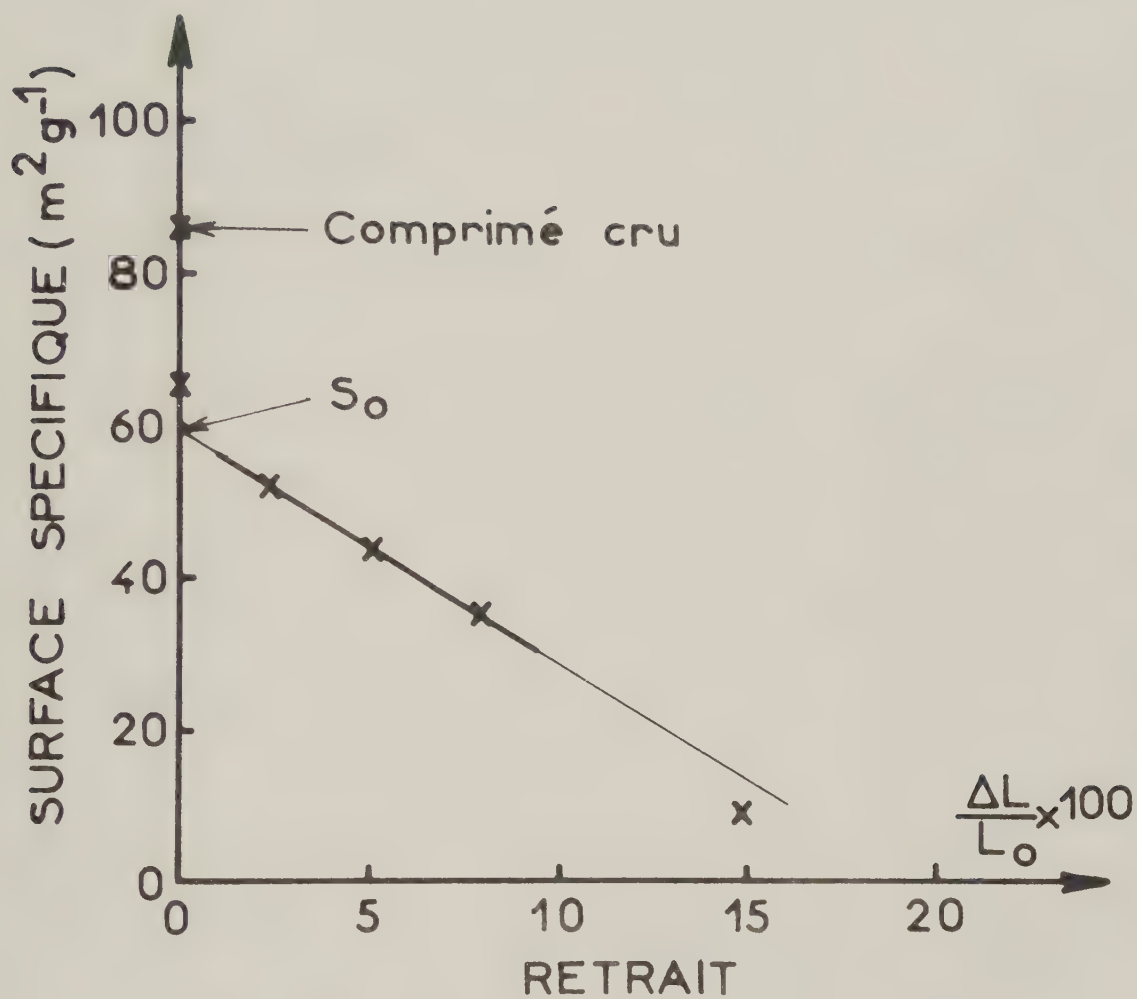


Figure 26 a : Surface spécifique en fonction du taux de retrait des différents échantillons de TiO_2 - Sb 0,1 %.

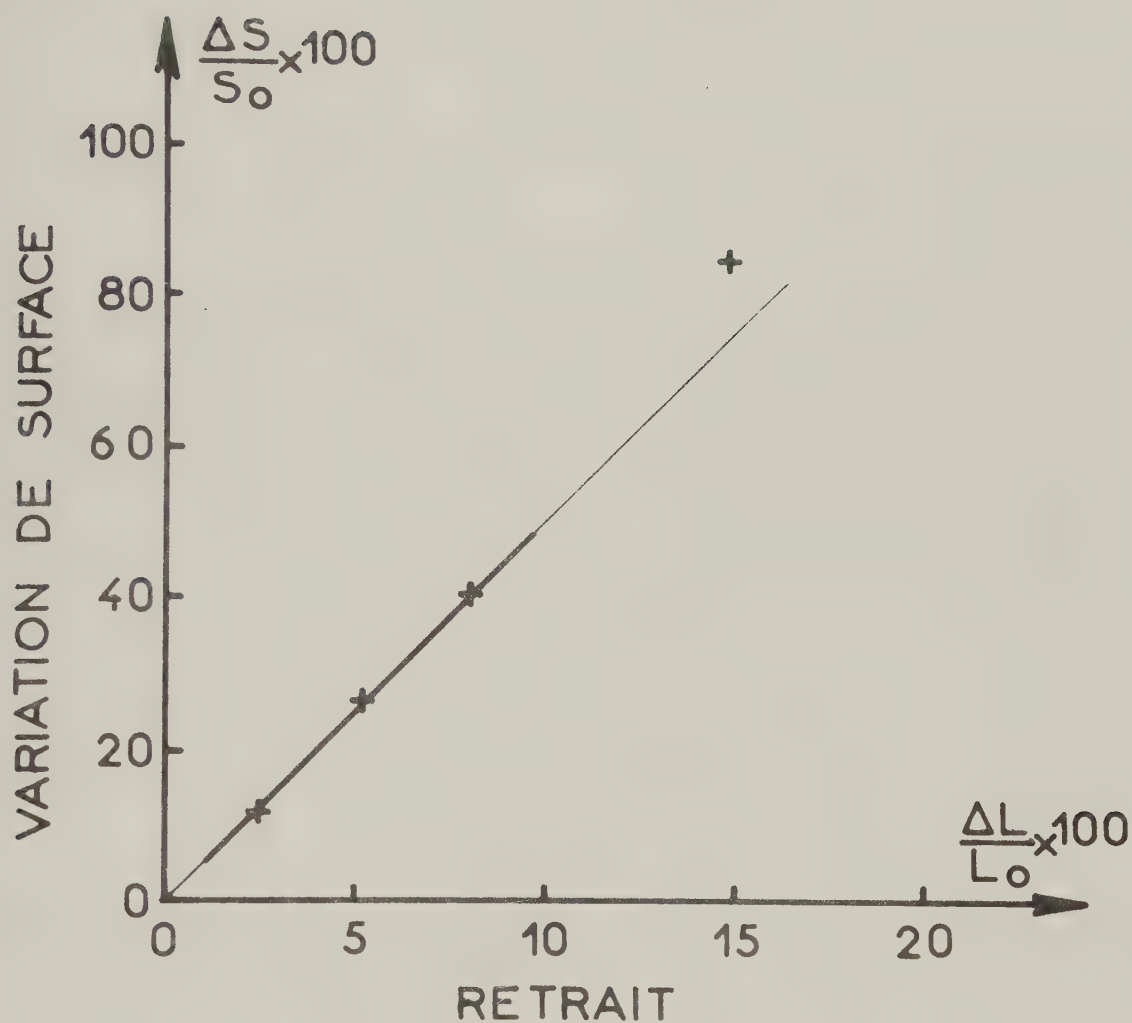
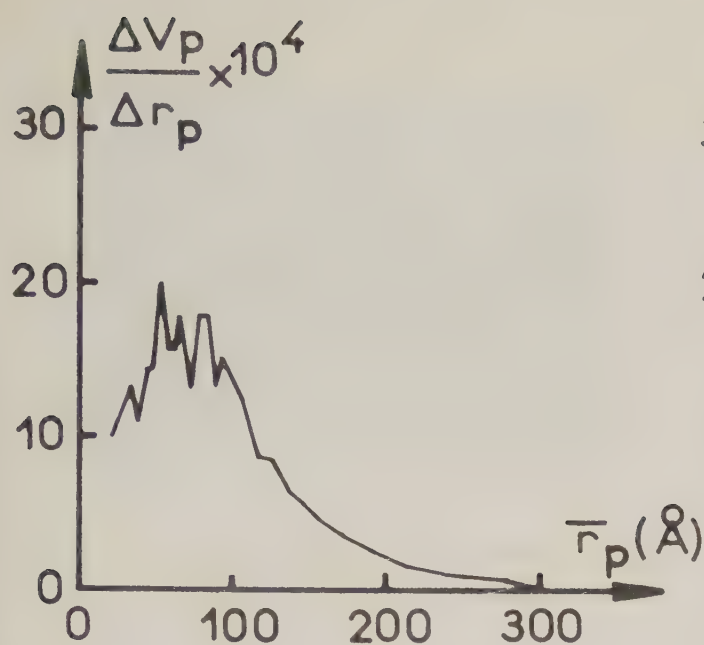
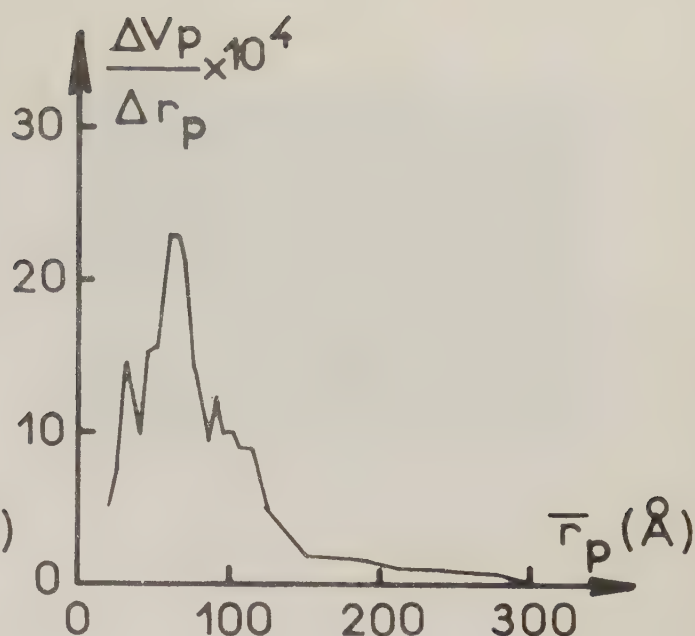


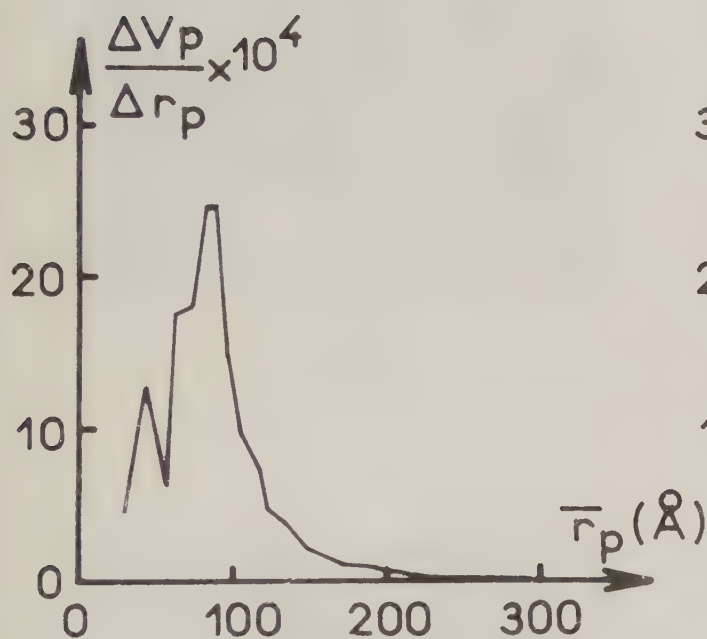
Figure 26 b : Variation relative de la surface en fonction du taux de retrait des divers échantillons de TiO_2 - Sb 0,1 %.



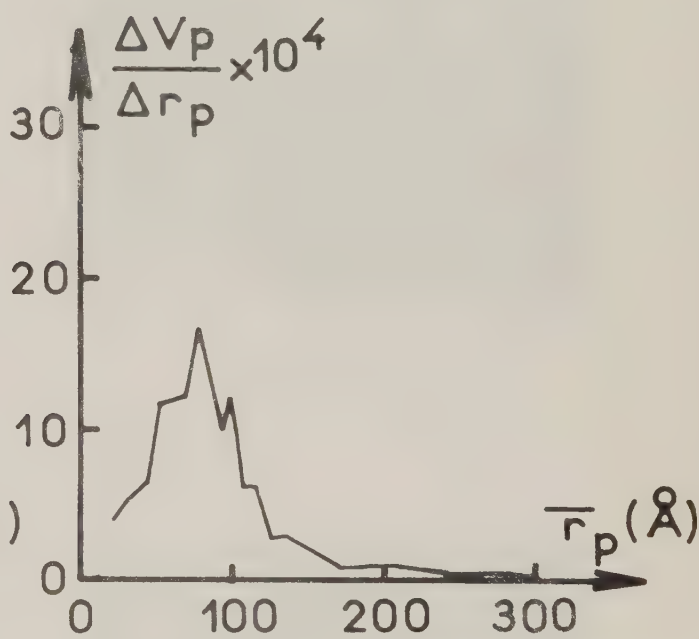
a - 0,0%



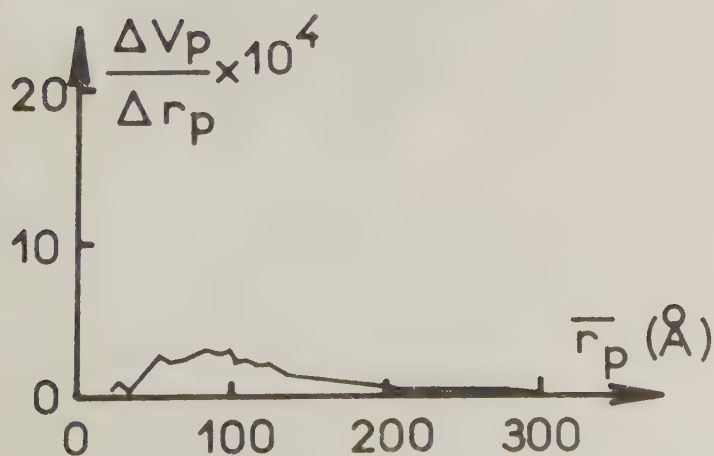
b - 2,4%



c - 5,15%

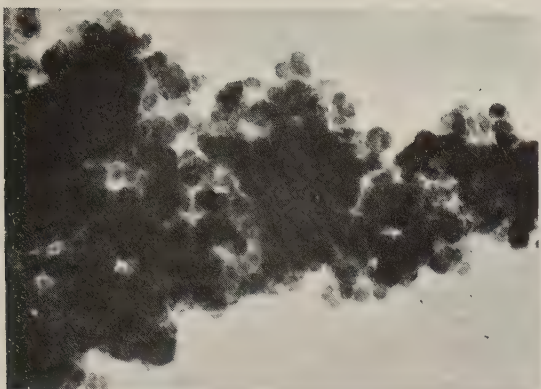


d - 8,05%

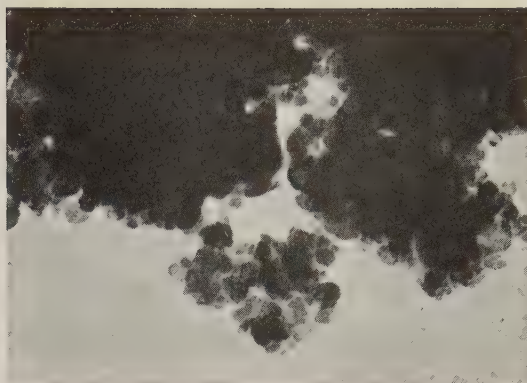


e - 14,8%

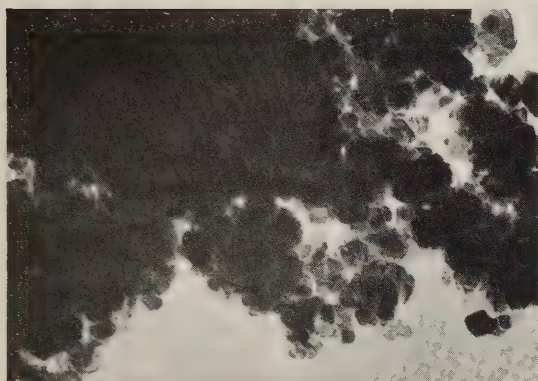
Figure 27 : Courbes de répartition du rayon moyen des pores pour les différents échantillons de $\text{TiO}_2\text{-Sb } 0,1 \%$.



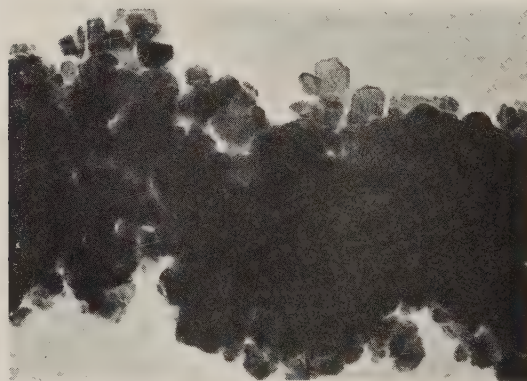
Cliché 18
 TiO_2 Sb 0,1 - 0,0 %



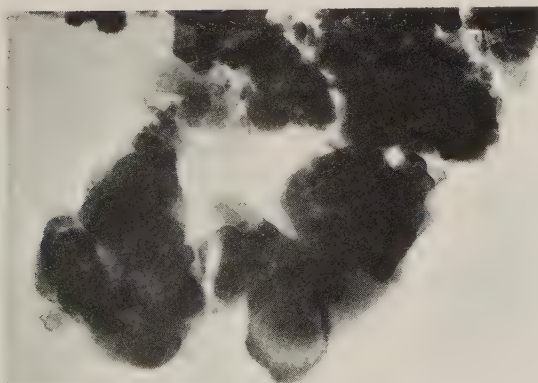
Cliché 19
 TiO_2 Sb 0,1 - 2,4 %



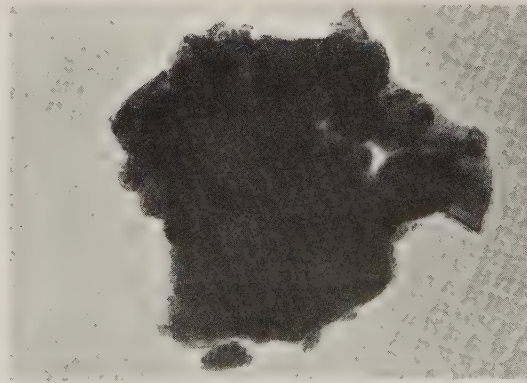
Cliché 20
 TiO_2 Sb 0,1 - 5,15 %



Cliché 21
 TiO_2 Sb 0,1 - 8,05 %



Cliché 22
 TiO_2 Sb 0,1 - 14,8 %



Cliché 23
 TiO_2 Sb 0,1 - 16,9 %

De la même manière que pour le frittage de très petites particules d'oxyde pur (d'une surface de l'ordre de $100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), l'état initial n'est pas le comprimé cru mais un ensemble de particules présentant déjà des zones de jonctions formées au cours de la mise en température. L'ensemble du comprimé doit donc alors être décrit comme un solide polycristallin poreux. L'étude texturale montre, de plus, que tant que le retrait évolue de manière directement proportionnelle au temps, aucun grossissement des grains ne peut être mis en évidence et que le rayon moyen des pores reste sensiblement constant.

2.3. Echantillons contenant des ions Nb^{5+}

La présence d'ions Nb^{5+} dans le réseau de l'anatase provoque de la même manière que la présence d'ions Sb^{5+} , l'apparition d'un signal de résonance paramagnétique électronique de caractéristiques identiques (22).

2.3.1. Etude cinétique

Les résultats obtenus pour le frittage de comprimés de particules d'oxyde renfermant 0,2 ions Nb^{5+} pour 100 Ti^{4+} peuvent être comparés aux résultats obtenus pour le frittage des comprimés de particules contenant des ions Sb^{5+} . Cependant, la première portion linéaire des courbes de retrait en fonction du temps est considérablement réduite (figure 28). Seule a été déterminée la vitesse correspondant à la deuxième étape. Le tableau XIII donne les valeurs de cette vitesse v_2 ainsi que de $\lg v_2$ pour différentes températures.

TABEAU XIII

T°C	660	690	720	770	800
$v_2 (\text{s}^{-1})$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$4,0 \cdot 10^{-3}$	$6,8 \cdot 10^{-3}$	$1,74 \cdot 10^{-2}$	$2,8 \cdot 10^{-2}$
$\lg v_2$	3,30	3,60	3,83	2,24	2,45

L'énergie apparente d'activation déterminée à partir de la pente de la transformée linéaire correspondante est de $38 \text{ kcal mole}^{-1}$ (figure 29), au lieu de $75 \text{ kcal mole}^{-1}$ pour TiO_2 contenant les ions Sb^{5+} .

2.3.2. Conclusions

Les résultats obtenus sont qualitativement identiques aux résultats obtenus avec les lots renfermant des ions antimoine. Il semble donc que les ions niobium jouent un rôle analogue aux ions antimoine en permettant à une deuxième étape du frittage de se manifester.

3. RESUME ET CONCLUSIONS

L'étude cinétique montre que le frittage de comprimés de petites particules d'oxyde de titane n'obéit pas aux lois classiques proposées pour le frittage de particules plus grossières. Par contre, le frittage de ces comprimés satisfait, au début du phénomène, à une loi de retrait linéaire en fonction du temps. Cette loi linéaire de retrait se décompose en deux étapes caractérisées par des énergies apparentes d'activation différentes. La vitesse de la première étape, mise en évidence pour tous les lots d'oxyde (à l'exception du lot d'une surface de $13 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) croît avec la surface spécifique des particules. L'énergie apparente d'activation ne s'écarte pas de manière significative de la valeur de $23 \text{ kcal mole}^{-1}$. Par ailleurs, ni la vitesse, ni l'énergie d'activation de cette étape ne semblent affectées de manière notable par l'introduction d'ions étrangers dans le réseau de l'oxyde.

La deuxième étape linéaire est mise en évidence, d'une part dans le cas de comprimés des particules sphériques d'un diamètre de $1500 \text{ \AA}$ environ ($10,6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), d'autre part, dans le cas de comprimés des particules plus petites, d'un diamètre de l'ordre de $200 \text{ \AA}$ (environ $100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) et contenant soit des ions Sb^{5+} soit des ions Nb^{5+} . Elle est caractérisée par une énergie apparente d'activation qui est de $75 \text{ kcal mole}^{-1}$ dans le cas de l'oxyde pur ou des oxydes contenant des ions antimoine. Pour l'oxyde qui ne contient que $0,1 \%$ d'ions Sb^{5+} , cette valeur n'est observée qu'au-dessus de 725°C . En dessous de cette température, elle décroît et elle n'est plus que de $33 \text{ kcal mole}^{-1}$ entre 625 et 650°C . Enfin, pour TiO_2 contenant les ions Nb^{5+} ($0,2 \%$), l'énergie d'activation de la deuxième période linéaire est de $38 \text{ kcal mole}^{-1}$.

L'étude microscopique montre, de plus, que pour les particules d'un diamètre de l'ordre de $1500 \text{ \AA}$ ($10,6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), il n'y a pas de formation de col, de rayon de courbure négatif par rapport au rayon de ces particules, tant qu'est observée la loi linéaire de retrait en fonction du temps et, de ce fait, un modèle de sphères sécantes convient davantage pour décrire le système.

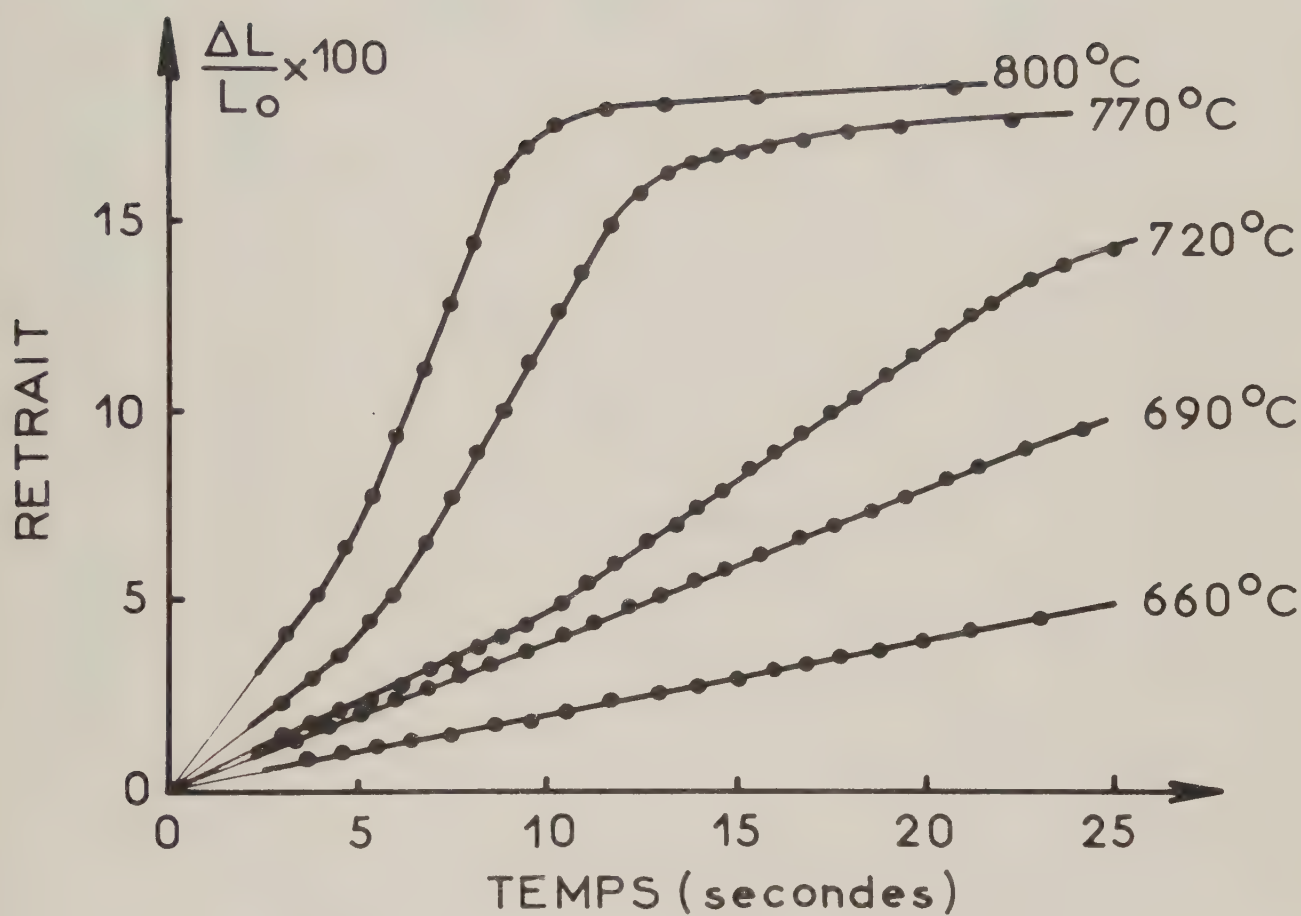


Figure 28 : Isothermes de retrait de comprimés de dioxyde de titane contenant 0,2 ions Nb^{5+} pour 100 Ti^{4+} .



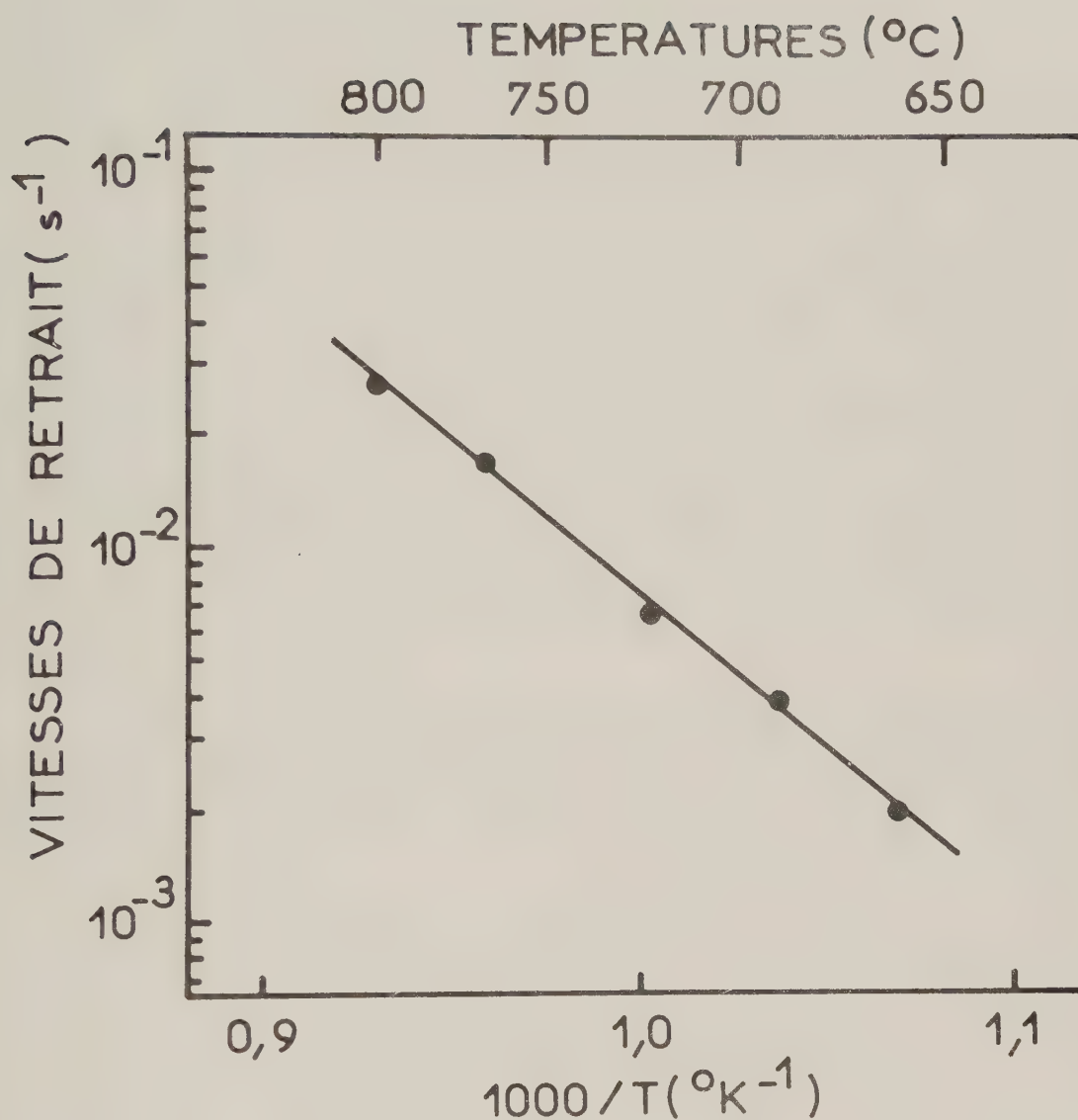


Figure 29 : Transformée d'Arrhénius relative au frittage de comprimés de dioxyde de titane contenant des ions Nb⁵⁺.

D'autre part, dans le cas du frittage des particules polyédriques homodispersés les plus petites (échantillons de 66 à 194 m²/g) de TiO₂ pur ou contenant des ions étrangers, la loi linéaire de retrait (une ou deux périodes) est observée tant que la taille des grains reste sensiblement voisine de leur taille initiale et que le rayon moyen des pores reste sensiblement constant. Il faut donc, dans ce cas, décrire l'échantillon pendant le frittage comme un solide polycristallin poreux, les pores étant constitués des espaces intergranulaires initiaux.

Les résultats cinétiques précédents sont identiques aux résultats obtenus par VERGNON ⁽¹⁷⁾, pour le frittage de particules d'alumine delta de diamètre moyen de 160, 300, 600 et 1200 Å, qui a utilisé la même technique du frittage éclair. Cependant, l'absence d'un enregistrement photographique rapide n'avait pas permis d'obtenir des clichés pendant les quinze premières secondes (première étape de la loi linéaire de retrait). Aussi, l'étude a été reprise sur un lot d'alumine δ d'une surface spécifique de 110 m² g⁻¹ (diamètre moyen 160 Å) dans les mêmes conditions expérimentales que pour l'étude du frittage du dioxyde de titane. Les figures 30 et 31 montrent les isothermes de retrait obtenues pour des températures comprises entre 1 100 et 1 300°C.

Les valeurs de la vitesse de retrait lors de la première période linéaire, données dans le tableau XIV, permettent de déterminer une énergie apparente d'activation de 56 kcal mole⁻¹ (droite 1, figure 32).

TABLEAU XIV

T°C	v ₁ (s ⁻¹)	lg v ₁
1 100	5,0.10 ⁻⁴	4,70
1 150	9,7.10 ⁻⁴	4,99
1 200	2,48.10 ⁻³	3,39
1 250	4,04.10 ⁻³	3,61
1 300	7,9 .10 ⁻³	3,90

De la même manière, les valeurs de v₂ déterminées à partir de la pente de la deuxième partie linéaire de la courbe cinétique qui sont données dans le tableau XV, conduisent à une énergie apparente d'activation de 150 kcal mole⁻¹ (droite 2, figure 32).

TABLEAU XV

T°C	$v_2 \text{ S}^{-1}$	$\lg v_2$
1 100	$0,64 \cdot 10^{-5}$	$\bar{6},81$
1 150	$4,2 \cdot 10^{-5}$	$\bar{5},63$
1 200	$3,3 \cdot 10^{-4}$	$\bar{4},52$
1 250	$2,2 \cdot 10^{-3}$	$\bar{3},34$
1 300	$7,9 \cdot 10^{-3}$	$\bar{3},90$

Comme dans le cas du frittage du dioxyde de titane, le taux de retrait est fonction linéaire du temps et deux valeurs d'énergies apparentes d'activation peuvent être mises en évidence. Les résultats obtenus précédemment semblent donc être caractéristiques du frittage des solides très divisés plutôt que du frittage du seul dioxyde de titane.

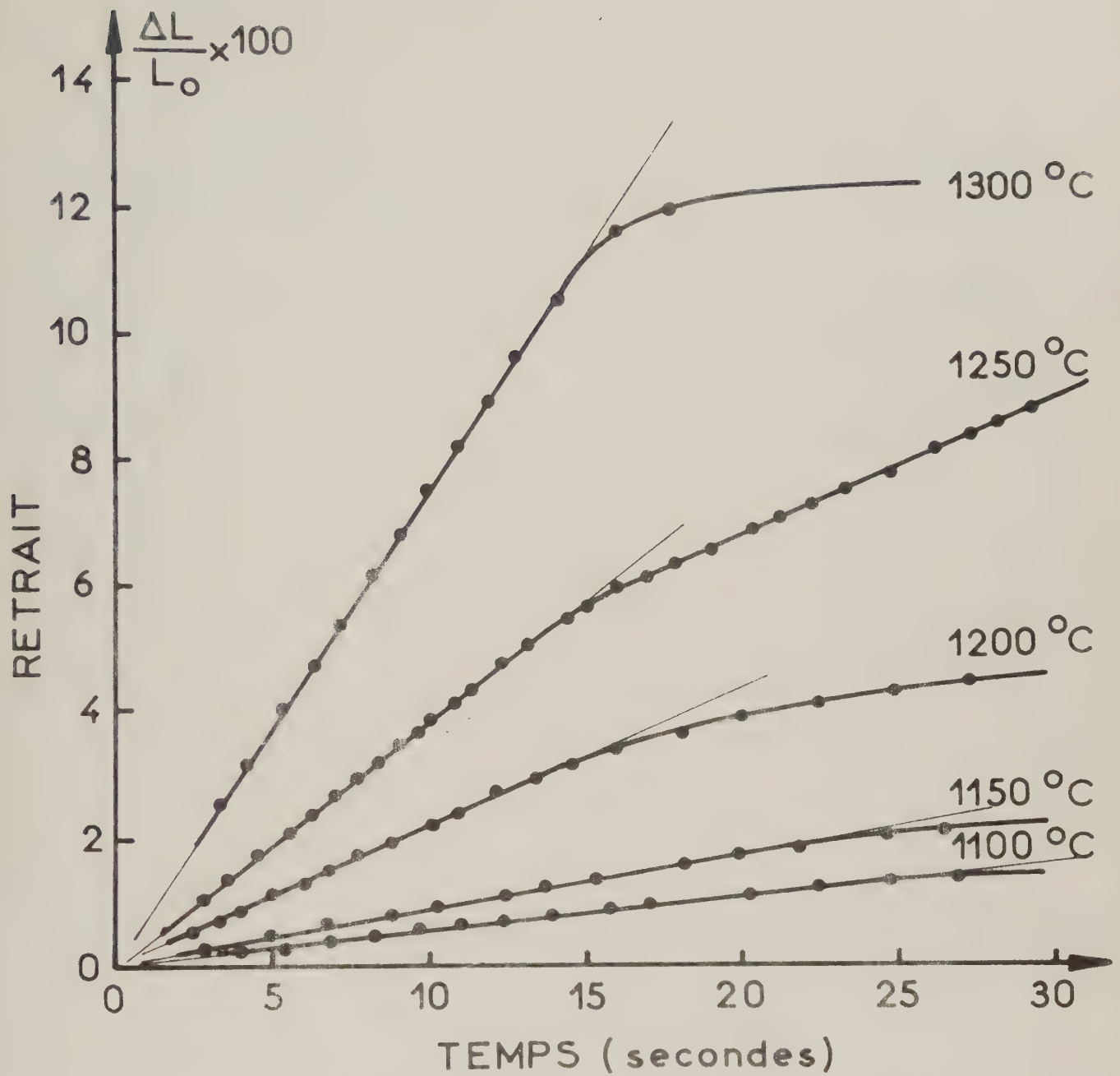


Figure 30 : Isothermes de retrait de comprimés d'alumine de $110 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (1ère étape).

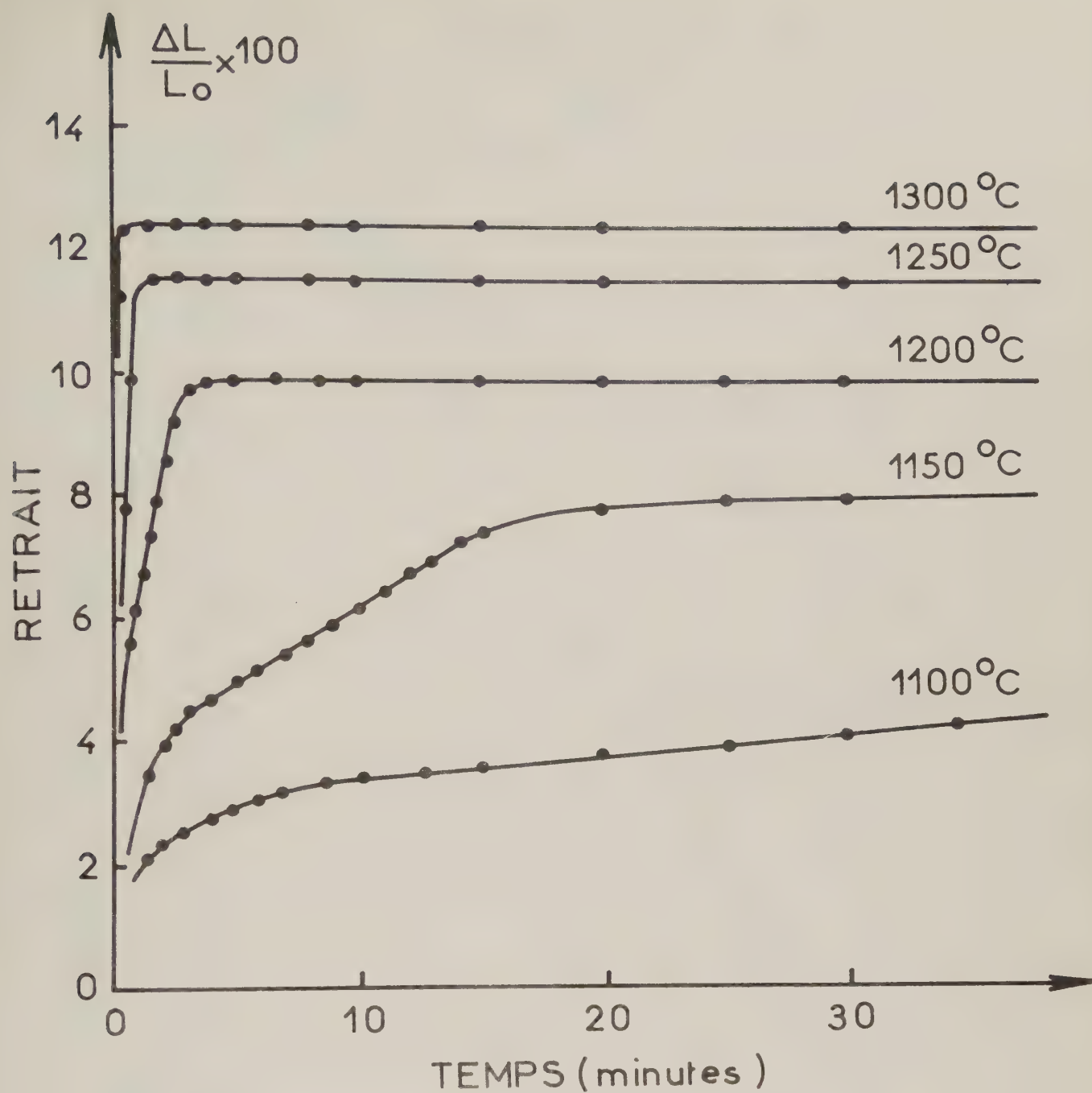


Figure 31 : Isothermes de retrait de comprimés d'alumine de $110 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (1ère et 2ème étape).

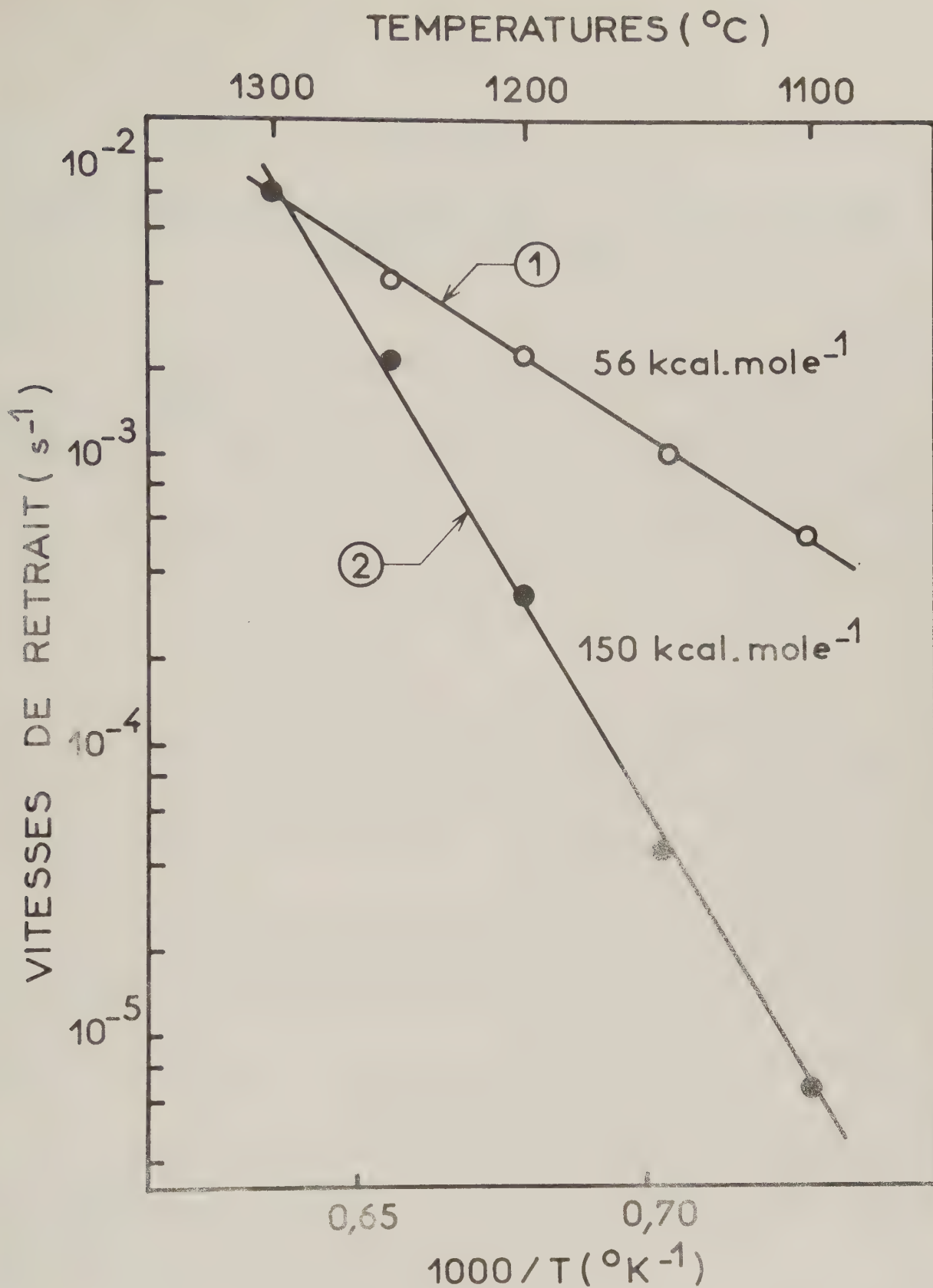


Figure 32 : Transformées d'Arrhénius relatives au frittage de comprimés d'alumine de $110 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

CHAPITRE IV

MODELES THEORIQUES ET LOIS CINETIQUES ASSOCIES AU FRITTAGE DE PARTICULES DE DIMENSIONS SUBMICRONIQUES

L'ensemble des résultats précédents conduit à reconsidérer les modèles de frittage proposés dans le cas de particules plus grossières. Pour reprendre d'une façon très générale le problème du transport de matière par un mécanisme diffusionnel, il est possible de partir de la relation proposée par HERRING (23) qui exprime le flux de matière j qui diffuse dans un cristal constitué d'une seule espèce d'atomes à travers un élément de surface unitaire et par unité de temps, en fonction du potentiel chimique :

$$j = - \frac{DN_L}{kT} \text{grad} (\mu - \mu_h) \quad (6)$$

Dans cette expression, N_L représente le nombre de sites réticulaires par unité de volume, D le coefficient de diffusion et $(\mu - \mu_h)$ le travail requis par atome pour l'addition réversible d'une petite quantité de matière dans une région donnée du cristal, c'est-à-dire le potentiel chimique du cristal en un point donné.

Considérons alors deux grains séparés par une zone de jonction plane. En tout point situé sous la surface de chaque grain, le potentiel chimique est déterminé par la courbure de la surface :

$$(\mu - \mu_h) = \mu_0 + \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \Omega \quad (7)$$

R_1 et R_2 représentent les rayons de courbure principaux de la surface, $\Omega = \frac{1}{N_L}$, le volume correspondant à un site du réseau et μ_0 la valeur standard du potentiel chimique du cristal (c'est-à-dire le potentiel chimique du cristal sous une surface plane libre de toute contrainte).

D'autre part, en chaque point situé d'un côté de la zone de jonction, le potentiel chimique est déterminé par la présence du grain opposé et peut s'écrire :

$$\mu - \mu_h = \mu_0 + \sigma \Omega \quad (8)$$

où σ représente une contrainte normale à la surface de séparation.

La détermination du flux nécessite la connaissance du gradient de potentiel chimique des atomes ou du gradient de contraintes qui lui est proportionnel d'après l'équation 8.

Si le transport de matière est continu comme c'est le cas en particulier pour un transport de matière par diffusion, la divergence du flux est constante. C'est-à-dire d'après l'équation 6 :

$$\text{div } j = - \frac{DN_L}{k T} \text{div grad } (\mu - \mu_h) = \text{constante}$$

$$\text{ou } \frac{DN_L}{k T} \Delta (\mu - \mu_h) = \text{constante}$$

Δ représente l'opérateur laplacien.

Cette dernière relation entraîne que le laplacien de la contrainte σ est une constante K.

$$\Delta \sigma = K \quad (9)$$

Le problème se ramène alors à la détermination de la contrainte σ sur la surface de séparation à l'aide de l'équation 9 et des conditions aux limites imposées par la géométrie du système.

Soit alors un modèle présentant une symétrie de révolution autour de l'axe des grains. En supposant d'autre part que le chemin d'écoulement des lacunes est parallèle au plan de séparation des grains ce qui correspond au cas de la diffusion le long des joints de grains et approximativement à la diffusion en volume, si $\sigma(r)$ est la valeur de la contrainte à une distance r du centre de symétrie 0, l'équation 9 s'écrit en coordonnées cylindriques :

$$\frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left(r \frac{d\sigma(r)}{dr} \right) = K \quad (10)$$

En intégrant :

$$r \frac{d\sigma(r)}{dr} = K \frac{r^2}{2} + C_1$$

En remarquant que la contrainte passe par un extrémum pour $r = 0$, il vient :

$$C_1 = 0$$

et
$$\frac{d\sigma(r)}{dr} = \frac{K r}{2}$$

En intégrant de nouveau :

$$\sigma(r) = \frac{Kr^2}{4} + C_2$$

Les constantes K et C_2 ne peuvent être déterminées qu'à condition de connaître deux valeurs particulières de $\sigma(r)$.

Si $\sigma(x)$ est la valeur de la contrainte exercée par la particule sur le plan de séparation pour $r = x$, x étant le rayon de la zone de jonction, elle s'exprime par la relation :

$$\sigma(x) = -\gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)$$

ou R_1 et R_2 sont les rayons de courbures principaux de la surface du grain au voisinage de la surface de séparation. Il vient donc :

$$\sigma(r) = \frac{K}{4} (r^2 - x^2) - \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)$$

La répartition de la contrainte est déterminée par la valeur de C_2 qui peut être obtenue, par exemple, en connaissant $\sigma(0)$, valeur de la contrainte pour $r = 0$. Au centre de la zone de jonction la contrainte est celle qui existe à l'intérieur de la particule soit :

$$\sigma(0) = \frac{2-\gamma}{R}$$

R étant le rayon de la particule.

La répartition de la contrainte est alors donnée par la relation :

$$\sigma(r) = -\gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \frac{r^2}{x^2} - \frac{2-\gamma}{R} \left(\frac{r^2}{x^2} - 1 \right) \quad (11)$$

Deux cas se présentent alors selon la valeur du rayon R des particules :

- les particules sont suffisamment grosses pour qu'il y ait formation d'un "col".

- il n'est pas possible de former un "col" entre les particules. C'est le cas des particules de dimensions submicroniques.

1. CAS DES GROSSES PARTICULES. FORMATION D'UN COL.

Le modèle utilisé ⁽²⁴⁾ peut alors être précisé (figure 33). Les particules sont raccordées par un col de rayon de courbure négatif ρ et il existe de plus un sillon intergranulaire d'angle $\beta = \frac{\pi}{2} - \alpha$ à l'intersection du col et du plan de séparation des grains. L'équation (11) s'écrit dans ce cas :

$$\sigma(r) = - \gamma \left(\frac{\cos \alpha}{x} - \frac{1}{\rho} \right) \frac{r^2}{x^2} - \frac{2\gamma}{R} \left(\frac{r^2}{x^2} - 1 \right) \quad (12)$$

En remarquant que le cas de la formation d'un col suppose que R est grand devant x et ρ , l'expression 12 se réduit à :

$$\sigma(r) = - \gamma \left(\frac{\cos \alpha}{x} - \frac{1}{\rho} \right) \frac{r^2}{x^2}$$

Le flux à travers l'unité de surface latérale de la zone de raccordement s'exprime en fonction de la valeur du gradient de contrainte pour $r = x$ soit :

$$j = \frac{-D}{k T} \left(\frac{d\sigma(r)}{dr} \right)_{r=x}$$

$$j = \frac{-2D\gamma}{k T x} \left(\frac{\cos \alpha}{x} - \frac{1}{\rho} \right)$$

ou

$$j = \frac{-2 D \gamma (\rho \cos \alpha - x)}{k T \rho x^2} \quad (13)$$

Si A_v représente l'aire latérale du col, b l'épaisseur du joint de grain, le flux total s'écrit :

$$j = j_v A_v + 2\pi x b j_B$$

où j_v et j_B sont respectivement les flux par unité de surface correspondants à la diffusion en volume et à la diffusion le long des joints de grains. En tenant compte alors de l'équation 13 et en remarquant d'autre part que le flux atomique total s'exprime en fonction du rayon x du cou et du temps par la relation :

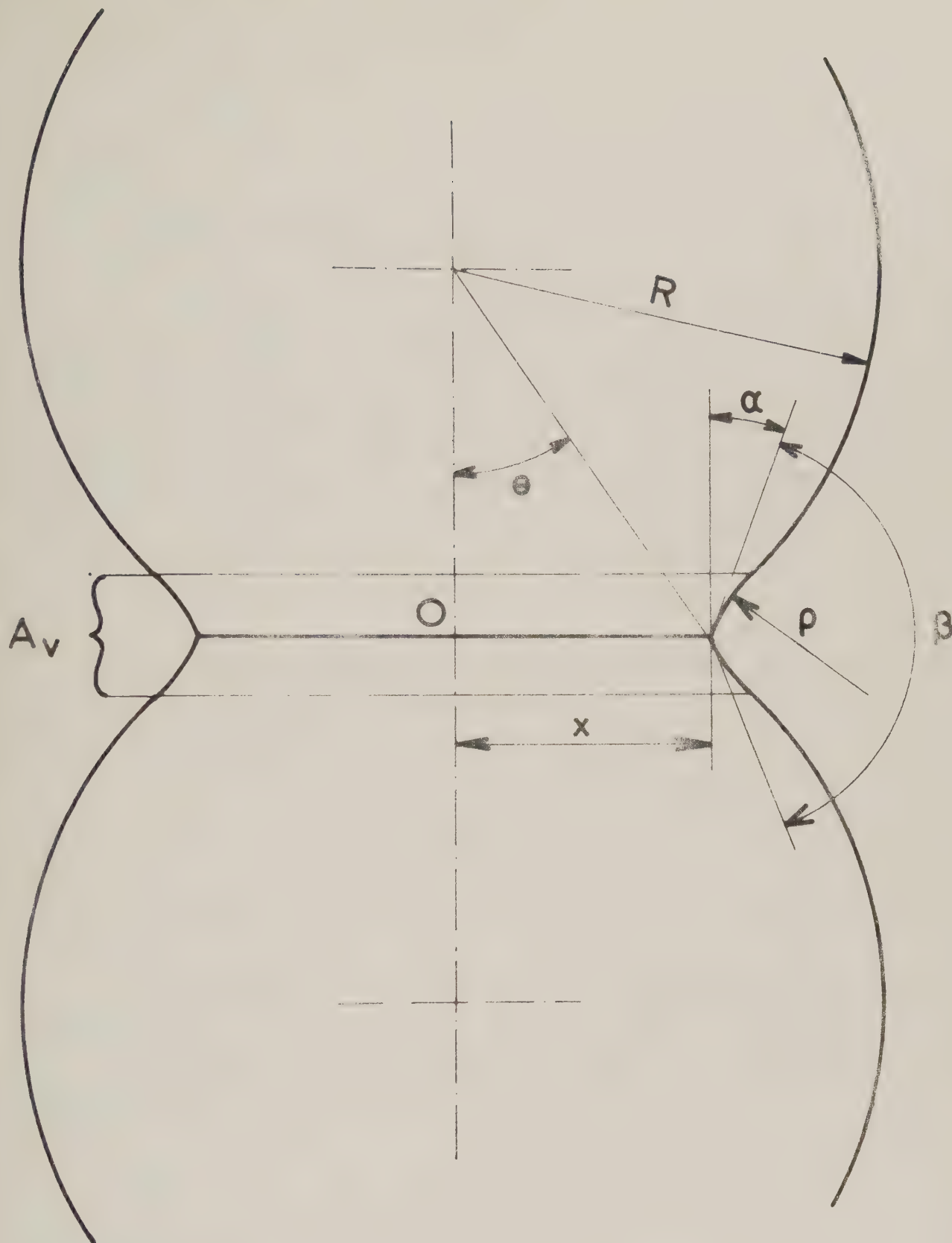


Figure 33 : Modèle de sphères sécantes dans le cas de la formation d'un col.

$$J = \frac{A_v}{\Omega} \frac{dx}{dt} \quad (14)$$

il vient :

$$\frac{A_v}{\Omega} \frac{dx}{dt} = \frac{2 \gamma A_v D_v (x - \rho \cos \alpha)}{k T \rho x^2} + \frac{4 \pi \gamma b D_B (x - \rho \cos \alpha)}{k T x \rho} \quad (15)$$

Cette équation différentielle peut être intégrée si ρ et A_v sont connus en fonction de x . BERRIN et JOHNSON ⁽²⁵⁾ ont intégré cette équation pour différents intervalles de taux de retrait en utilisant des relations exactes entre ρ , A_v et x . Il est cependant possible d'obtenir la forme approchée de l'équation cinétique lorsque seul le mécanisme de diffusion en volume ou seul le mécanisme de diffusion le long des joints de grains est opérant, en négligeant $\rho \cos \alpha$ devant x et en prenant pour rayon de courbure la valeur approchée :

$$\rho = \frac{x^2}{4R}$$

La loi de variation de x en fonction du temps s'exprime alors dans le cas de la diffusion en volume par la relation :

$$\frac{x^4}{4} = \frac{8 \gamma R \Omega D_v}{k T} t \quad (16)$$

et le taux de retrait d'un échantillon par :

$$\frac{\Delta L}{L_0} = \left(\frac{8 \gamma \Omega D_v}{R^3 k T} \right)^{1/2} t^{1/2} \quad (16')$$

Ces équations 16 et 16' sont sensiblement identiques à celles proposées par PINES ⁽²⁶⁾ et par JOHNSON ⁽²⁷⁾ dans le cas de la diffusion en volume.

Si seule se produit la diffusion le long des joints de grains et si on utilise pour valeur approchée de la surface latérale du col ⁽²⁸⁾ :

$$A_v = \frac{\pi x^3}{2 R}$$

l'équation donnant le rayon x de la zone de jonction entre les particules est alors :

$$\frac{x^6}{6} = \frac{3 \gamma R^2 \Omega b D_B}{k T} t \quad (17)$$

ou pour le taux de retrait en fonction du temps :

$$\frac{\Delta L}{L_0} = \left(\frac{24 \gamma \Omega b D_B}{\pi R^4 k T} \right)^{1/3} t^{1/3} \quad (17')$$

Ces équations 17 et 17' sont également comparables à celles proposées par COBLE (29) et par JOHNSON (27) dans ce même cas de la diffusion le long des joints de grains.

2. CAS DE PARTICULES SUBMICRONIQUES. PAS DE FORMATION D'UN COL.

Dans le cas de très petites particules, il ne peut y avoir de formation d'un col. En effet selon le modèle précédent, le rayon de courbure du col ne serait que de 1 Å pour deux particules d'un rayon de 100 Å initialement en contact et dont la distance des centres aurait diminué de 1 %. De la même manière, ce rayon ne serait que de 10 Å dans le cas de particules de 1000 Å de rayon. De telles valeurs ne peuvent avoir de signification physique.

Le seul modèle de frittage ne faisant pas intervenir de rayon de courbure de col est le modèle de sphères sécantes proposé par FRENKEL (7). De plus, l'étude microscopique du frittage de particules sphériques de dioxyde de titane, d'un diamètre de l'ordre de 1500 Å ($10,6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) montre que ce modèle décrit convenablement le comportement de ces particules.

Pour ce modèle représenté sur la figure 34, R_1 et R_2 rayons principaux de courbure sont tous deux égaux à R rayon de la particule et l'équation donnant l'expression de la contrainte normale au plan de séparation (équation 11) devient :

$$\sigma(r) = -\frac{2\gamma}{R} \left(\frac{2r^2}{x^2} - 1 \right) \quad (18)$$

En exprimant alors que le flux par unité de surface est proportionnel au gradient de contrainte pour $r = x$:

$$j = -\frac{D}{kT} \left(\frac{d\sigma(r)}{dr} \right)_{r=x}$$

il vient : $j = \frac{8\gamma D}{kT R x}$

avec d'autre part : $j = \frac{1}{\Omega} \frac{dx}{dt}$

$$\frac{xdx}{dt} = \frac{8\gamma D \Omega}{kT R} \quad (19)$$

La loi de variation de x en fonction du temps est obtenue par intégration de cette équation :

$$\frac{x^2}{2} = \frac{8 \gamma D \Omega}{k T R} t \quad (20)$$

Le taux de retrait d'un échantillon s'écrit alors :

$$\frac{\Delta L}{L_0} = \frac{8 \gamma D \Omega}{k T R^3} t \quad (21)$$

Cette équation exprime que le taux de retrait d'un échantillon compact de poudre est proportionnel au temps lorsqu'il n'y a pas de formation de col entre deux particules en contact.

Il faut remarquer d'autre part que cette équation est identique formellement à celle qui peut être déduite de l'équation de FRENKEL (7) dans le cas d'un ensemble de sphères :

$$\frac{\Delta L}{L_0} = \frac{2 \gamma}{\eta R} t \quad (22)$$

La viscosité η s'exprime par la relation :

$$\eta = \frac{k T R^2}{4 D \Omega} \quad (23)$$

c'est-à-dire de manière analogue à la viscosité attribuée par HERRING (23) à un solide polycristallin constitué de grains assimilés à des sphères de rayon R . En d'autres termes, la vitesse de frittage d'un ensemble de petites particules sphériques de rayon R s'exprime de la même manière que la vitesse de fluage $d\varepsilon/dt$ par un mécanisme du type NABARRO (30) - HERRING (23) d'un échantillon polycristallin constitué de grains de rayon moyen R et soumis à une contrainte égale à $\frac{2 \gamma}{R}$:

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{\Delta L}{L_0} \frac{1}{t} = \frac{8 \gamma \Omega D}{k T R^3}$$

Le modèle de sphères sécantes utilisé pour décrire le comportement des petites particules est lui-même limité dans sa validité. En effet lorsque la taille des particules devient suffisamment faible pour ne plus contenir qu'un nombre limité de mailles cristallines, il faut remarquer qu'il n'est plus possible de considérer la forme sphérique comme suffisamment proche de la réalité.

D'autre part la possibilité de transport de matière par diffusion implique la présence de lacunes à l'intérieur du solide. Or cette condition peut

ne plus être satisfaite lorsque la taille des particules est inférieure à une certaine valeur qui dépend de l'énergie de formation des lacunes.

La concentration lacunaire (nombre de sites vacants N divisé par le nombre total de sites N_L) est donnée par la relation :

$$C = \frac{N}{N_L} = \exp\left(-\frac{\Delta S_f}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_f}{RT}\right)$$

où ΔS_f et ΔH_f représentent respectivement l'entropie et l'enthalpie de formation des lacunes.

Dans le cas d'un métal, le terme $\exp\left(-\frac{\Delta S_f}{R}\right)$ est voisin de l'unité et il est possible d'écrire :

$$\frac{N}{N_L} \approx \exp\left(-\frac{\Delta H_f}{RT}\right)$$

En prenant par exemple $\Delta H_f = 23 \text{ kcal mole}^{-1}$ (cas du cuivre) la concentration en lacunes à 1000°K est de l'ordre de 10^{-5} alors que dans une particule d'un rayon de $100 \text{ \AA}$, le nombre de sites est de l'ordre de 10^5 . D'autre part, la concentration en lacunes à l'intérieur d'une petite particule (forte courbure de la surface) doit être plus faible que la concentration à l'intérieur d'un cristal de grande dimension (surface plane). Ceci signifie que si les relations thermodynamiques précédentes sont encore applicables, il est peu probable de trouver une lacune à l'intérieur d'une très petite particule et c'est seulement au niveau de la surface que les atomes peuvent se déplacer.

Un rapprochement des centres des particules n'est possible qu'après la formation de zones de jonctions. Cette formation de zones de jonctions entraîne la forte diminution d'aire spécifique observée lors de la mise en température des échantillons de très petites particules (rayon moyen de l'ordre de $100 \text{ \AA}$) sans qu'un retrait appréciable ne se produise. Il faut alors considérer le comprimé comme un solide polycristallin renfermant des pores de rayon moyen $\bar{r}$, seule source de lacunes, ces pores étant reliés par des joints de grains pouvant constituer une voie d'écoulement et un réceptacle pour les lacunes.

La présence de ces pores est équivalente à une contrainte :

$$\sigma = \frac{2\gamma}{\bar{r}}$$

exercée sur le solide. Il devient alors possible d'envisager un mécanisme de fluage diffusionnel du type NABARRO et HERRING. Dans ce cas, la vitesse de

déformation est proportionnelle à la contrainte :

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{\sigma}{\eta} \quad (24)$$

avec pour un solide polycristallin :

$$\eta = \frac{k}{4} \frac{T}{D} \frac{R^2}{\Omega} \quad (23)$$

En exprimant alors la déformation par le retrait linéaire de l'ensemble :

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\Delta L}{L_0} \right) = \frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{8}{R^2} \frac{\gamma}{k} \frac{D}{T} \frac{\Omega}{\bar{r}} \quad (25)$$

L'intégration de cette équation nécessite la connaissance de la loi de variation de R et $\bar{r}$ en fonction du temps. L'étude de l'évolution texturale de comprimés de particules d'un rayon d'une centaine d'Ångströms a montré que le rayon moyen des grains reste sensiblement constant ainsi que le rayon moyen des pores. De plus R et $\bar{r}$ sont sensiblement du même ordre de grandeur. Dans ce cas l'intégration de l'expression précédente conduit à une expression analogue à l'équation 21 :

$$\frac{\Delta L}{L_0} = \frac{8}{R^3} \frac{\gamma}{k} \frac{D}{T} \Omega t$$

En conclusion, les modèles de frittage habituellement proposés et les équations cinétiques qui s'en déduisent supposent implicitement que les particules sont relativement grandes. Lorsque les particules deviennent très petites, deux nouveaux modèles peuvent être proposés : sphères sécantes (figure 34) pour des particules sphériques d'un diamètre de l'ordre du millier d'Å et solide polycristallin poreux pour les comprimés de particules de taille moyenne de l'ordre de quelques centaines d'Å. Les équations cinétiques associées à ces modèles prévoient une évolution linéaire du taux de retrait en fonction du temps.

CHAPITRE V

DISCUSSION GENERALE

La loi linéaire de retrait en fonction du temps, mise en évidence pour le frittage de particules submicroniques, peut être interprétée à l'aide de deux modèles théoriques selon la taille des particules.

Pour des particules sphériques d'un diamètre de l'ordre d'un millier d'Å, le modèle de sphères sécantes sans formation de "col" conduit à exprimer le taux de retrait en fonction du temps selon l'équation :

$$\frac{\Delta L}{L_0} = \frac{8\gamma D\Omega}{kTR^3} t \quad (21)$$

Une équation analogue est établie pour le frittage de particules d'un diamètre de l'ordre d'une centaine d'Å, pour lesquelles il peut être utilisé un modèle assimilant l'ensemble du comprimé à un solide renfermant des pores de rayon moyen égal au rayon des particules et reliés entre eux par des joints de grains.

Si l'équation 21 est valable, l'énergie expérimentale d'activation est une énergie d'activation de diffusion.

Deux étapes au cours desquelles le retrait évolue de manière directement proportionnelle au temps ont été mises en évidence. Ces deux étapes sont caractérisées par des énergies apparentes d'activation différentes, ce qui conduit à discuter séparément les mécanismes qui contrôlent le retrait au cours de ces deux étapes.

1. PREMIERE ETAPE LINEAIRE

La première étape est observée durant les 10 à 20 premières secondes du frittage de tous les échantillons de particules submicroniques à l'exception de l'échantillon constitué de particules polyédriques polydispersées ($13 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Le taux de retrait qui peut être atteint au terme de cette étape croît lorsque la taille des particules diminue. A 750°C par exemple, il est de l'ordre de 1 % pour un diamètre moyen de 1500 Å alors qu'il atteint 10 % pour un diamètre moyen de 115 Å . L'énergie apparente d'activation est toujours voisine de $23 \text{ kcal mole}^{-1}$ et ne semble pas varier de manière appréciable lorsque des éléments

étrangers (Ga^{3+} ou Sb^{5+}) sont présents à l'intérieur de l'oxyde.

Cette énergie apparente d'activation est faible par rapport aux énergies d'activation habituellement rencontrées pour les phénomènes de diffusion dans les oxydes.

Il faut remarquer qu'avant tout retrait, il se produit dans le cas des plus petites particules, une importante chute de surface spécifique (de l'ordre de 20 % pour des particules d'un diamètre de l'ordre de 200 Å). Cette diminution de surface ne peut être due qu'à la formation de zones de jonctions entre des particules en contact. Les caractéristiques géométriques des comprimés de particules submicroniques sont telles qu'au voisinage immédiat d'un point de contact entre deux particules, la distance entre ces particules est extrêmement faible. Par exemple, pour des particules supposées sphériques d'un rayon de 100 Å, elle n'atteint 4 Å que pour les atomes ou les ions situés à des distances suffisamment faibles au voisinage des points de contact entre les particules. Le fait que la chute initiale de surface s'effectue sans amener de retrait peut être interprété en supposant que le voisinage du point de contact constitue un amas de lacunes piégées par la formation rapide de la zone de jonction durant le chauffage éclair.

S'il en est ainsi, la présence d'une grande quantité de lacunes dans les joints de grains formés au cours de la montée en température peut permettre un transport de matière rapide. Il faut également remarquer que si la technique utilisée (chauffage éclair) permet à un échantillon d'atteindre la température désirée en 5 secondes environ, il est peu probable que l'équilibre thermodynamique soit atteint en même temps. Il pourra donc exister un déséquilibre important entre les zones voisines des points de contact où existe une sursaturation de lacunes et l'intérieur des particules où la concentration sera faible ou même nulle. La première étape linéaire du retrait des comprimés de particules submicroniques ne peut donc être mise en évidence qu'avec une vitesse de montée en température suffisamment élevée.

L'énergie apparente d'activation déterminée pour cette étape initiale du frittage des particules submicroniques ($23 \text{ kcal mole}^{-1}$) n'est pas interprétée car il est difficile de l'attribuer simplement à des phénomènes élémentaires. Afin de préciser la nature de ces phénomènes, il est nécessaire de faire varier d'autres paramètres que la taille des grains ou la concentration en ions étrangers à l'intérieur du solide. En particulier, l'étude de l'influence de la nature et de la pression de la phase gazeuse sur la cinétique du frittage, qui n'a pas été envisagée dans ce travail, doit permettre de préciser les différents paramètres qui interviennent sur la vitesse de cette première étape linéaire. Néanmoins, si on

admet une sursaturation ou un excès de lacunes dans la région voisine des joints de grains, cette énergie pourrait représenter une énergie d'activation de migration de l'espèce dont la diffusion contrôle le transport de matière.

2. DEUXIEME ETAPE LINEAIRE

Après la première étape linéaire de retrait en fonction du temps, une seconde étape au cours de laquelle le retrait évolue également de façon directement proportionnelle au temps est mise en évidence pour le frittage de particules sphériques homodispersées d'un diamètre de l'ordre de $1500 \text{ \AA}$ ($10,6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) ainsi que pour le frittage de particules plus petites (diamètre de l'ordre de $200 \text{ \AA}$) contenant des ions Sb^{5+} ou des ions Nb^{5+} .

Dans le cas des particules sphériques d'un diamètre de $1500 \text{ \AA}$, cette période se manifeste tant que le modèle de sphères sécantes sans formation de col constitue une approximation convenable. Elle est caractérisée par une énergie apparente d'activation de $75 \text{ kcal mole}^{-1}$. Pour les particules contenant des ions Sb^{5+} ou Nb^{5+} , la deuxième période linéaire est observée tant qu'il n'apparaît pas de grossissement de grains. L'énergie apparente d'activation est de $75 \text{ kcal mole}^{-1}$ pour les plus fortes teneurs en Sb^{5+} ($1,0$ et $1,5$ ions Sb^{5+} pour 100 Ti^{4+}). Pour la plus faible teneur ($0,1 \text{ Sb}^{5+}$ pour 100 Ti^{4+}), elle décroît avec la température et passe de 75 à $33 \text{ kcal mole}^{-1}$. Elle est égale à $38 \text{ kcal mole}^{-1}$ pour le frittage de l'oxyde contenant $0,2$ ions Nb^{5+} pour 100 Ti^{4+} .

Les énergies apparentes d'activation déterminées pour cette deuxième période linéaire ($75 \text{ kcal mole}^{-1}$) sont du même ordre de grandeur que les énergies d'activation de diffusion dans les oxydes. Cependant, le manque de données bibliographiques concernant la diffusion dans le dioxyde de titane de structure anatase ne permet pas de comparaisons. Par contre, la structure anatase étant voisine de la structure rutile, la comparaison des données expérimentales avec les données bibliographiques relatives au rutile semble justifiée.

La valeur de l'énergie apparente d'activation de $75 \text{ kcal mole}^{-1}$ déterminée pour la deuxième étape du frittage de particules sphériques, d'un diamètre de $1470 \text{ \AA}$ ($10,6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) est comparable aux énergies d'activation obtenues par WHITMORE et KAWAI ⁽³¹⁾ ($74 \text{ kcal mole}^{-1}$), ANDERSON ⁽³²⁾ ($77 \text{ kcal mole}^{-1}$) et O'BRYAN et PARRAVANO ⁽³³⁾ ($68 \text{ kcal mole}^{-1}$) pour le frittage du rutile en particules de $0,35 \mu$ ou en sphères de 1 mm de diamètre. Elle est, de plus, voisine des valeurs déterminées pour la diffusion de l'oxygène dans le rutile (60 à $75 \text{ kcal mole}^{-1}$) obtenues par étude des réactions d'échange isotopique ⁽³⁴⁾, elle l'est

également de la valeur de $61,4 \text{ kcal mole}^{-1}$ déterminée pour la diffusion de l'isotope radioactif titane 44 dans le rutile ⁽³⁵⁾. Cette correspondance conduit à penser que l'énergie expérimentale d'activation de la deuxième période linéaire est une énergie apparente d'activation de diffusion comme le prévoit l'équation 21 établie au chapitre IV. Il faut de plus que les coefficients apparents de diffusion calculés à partir de cette équation soient en accord avec les données bibliographiques.

Le coefficient apparent de diffusion déduit de l'équation 21 s'exprime par la relation :

$$D_a \approx \left(\frac{\Delta L}{L_o} \frac{1}{t} \right) \frac{kTR^3}{8\gamma\Omega}$$

Le tableau XVI donne en $\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$ les valeurs de ce coefficient déterminée à partir de la vitesse V_2 de la deuxième étape du frittage de particules de $10,6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

TABLEAU XVI

T°C	750	775	800	825
$D_a (\text{cm}^2 \text{ s}^{-1})$	$6,05 \cdot 10^{-15}$	$1,46 \cdot 10^{-14}$	$3,75 \cdot 10^{-14}$	$7,95 \cdot 10^{-14}$
$\lg D_a$	15,78	14,16	14,57	14,90

Dans ce calcul il a été pris pour tension superficielle du solide γ , une valeur de $10^3 \text{ dynes cm}^{-1}$ et pour Ω une valeur de 10^{-23} cm^3 .

La figure 35 montre que ces valeurs sont environ 100 fois supérieures aux valeurs des coefficients de diffusion de l'oxygène dans le rutile ⁽³⁴⁾ déterminées dans le même domaine de température (droites 2 et 3). Par contre ces valeurs sont plus proches de celles déterminées pour la diffusion du titane dans le rutile ⁽³⁵⁾ extrapolées dans le même domaine de température (droite 1).

Un calcul analogue peut être fait à l'aide des résultats obtenus pour le frittage de comprimés d'oxydes renfermant diverses teneurs en ions antimoine, où également la deuxième période linéaire d'énergie apparente d'activation de $75 \text{ kcal mole}^{-1}$ est observée. Les résultats figurent dans le tableau XVII.

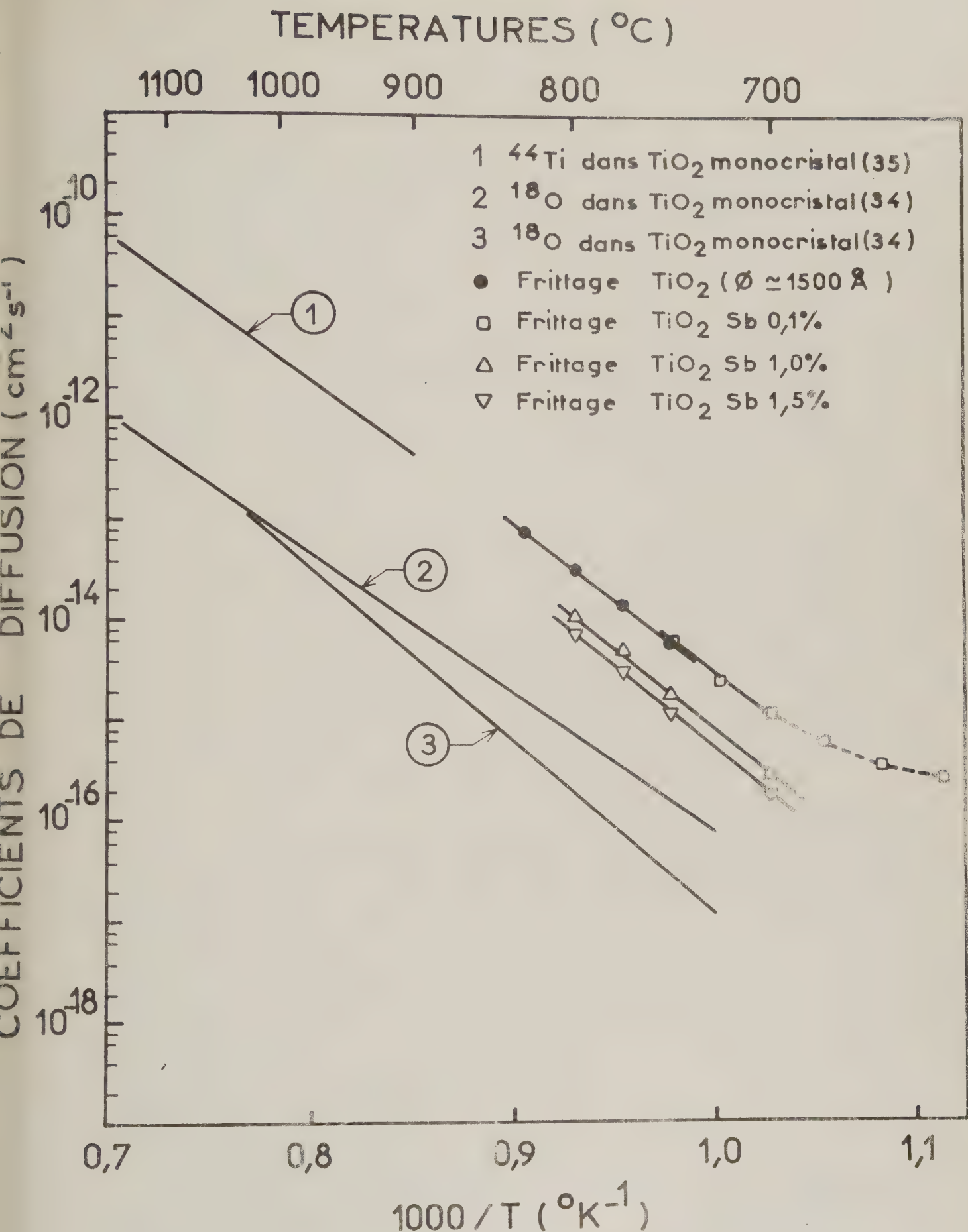


Figure 35 : Coefficients apparents de diffusion comparés aux données bibliographiques sur la diffusion

TABLEAU XVII

T°C	TiO ₂ Sb 0,1 %		TiO ₂ Sb 1,0 %		TiO ₂ Sb 1,5 %	
	D _a cm ² s ⁻¹	lg D _a	D _a cm ² s ⁻¹	lg D _a	D _a cm ² s ⁻¹	lg D _a
625	1,98.10 ⁻¹⁶	16,30				
650	3,28.10 ⁻¹⁶	16,52				
675	5,57.10 ⁻¹⁶	16,75				
700	1,01.10 ⁻¹⁵	15,01	2,62.10 ⁻¹⁶	16,42	1,88.10 ⁻¹⁶	16,27
725	2,26.10 ⁻¹⁵	15,35	1,74.10 ⁻¹⁵	15,24	1,32.10 ⁻¹⁵	15,12
750	6,50.10 ⁻¹⁵	15,81	5,0.10 ⁻¹⁵	15,70	3,17.10 ⁻¹⁵	15,50
775	1,45.10 ⁻¹⁴	14,16	1.12.10 ⁻¹⁴	14,04	8,16.10 ⁻¹⁵	15,91

Ces valeurs sont voisines de celles déterminées à partir des données relatives à l'oxyde pur (tableau XVI). La décroissance de l'énergie apparente d'activation de la deuxième étape du frittage des particules contenant 0,1 ions Sb⁵⁺ pour 100 Ti⁴⁺ peut être interprétée comme un effet de "dopage", les ions Sb⁵⁺ contrôlant la concentration en espèces diffusantes. La faible valeur de l'énergie d'activation déterminée pour le frittage de l'oxyde contenant 0,2 ions Nb⁵⁺ pour 100 Ti⁴⁺ (38 kcal mole⁻¹) est à rapprocher de la valeur déterminée aux températures inférieures à 675°C pour le frittage des particules contenant 0,1 % d'ions antimoine (33 kcal mole⁻¹).

De la même manière que pour le frittage du dioxyde de titane, l'énergie expérimentale d'activation déterminée pour la deuxième étape linéaire du frittage de l'alumine (150 kcal mole⁻¹) est comparable aux énergies d'activation déterminées par KUCZYNSKI et coll. ⁽³⁶⁾ (135 kcal mole⁻¹) à partir de l'étude du grossissement des cols entre sphères et par JOHNSON et CUTLER ⁽³⁷⁾ (142 et 150 kcal mole⁻¹) pour le frittage de comprimés d'alumine. De même, cette énergie d'activation est voisine des énergies d'activation déterminées pour la diffusion de l'aluminium ⁽³⁸⁾ (114 kcal mole⁻¹) et pour la diffusion de l'oxygène ⁽³⁹⁾ (152 kcal mole⁻¹). Il est également possible de déterminer l'ordre de grandeur des coefficients apparents de diffusion (Tableau XVIII) à différentes températures et de les comparer aux données bibliographiques (figure 36).

Les coefficients apparents de diffusion déterminés à l'aide de l'équation 21 sont du même ordre de grandeur que les coefficients de diffusion du cation ⁽³⁸⁾ comme cela a déjà été trouvé dans le cas du dioxyde de titane.

TABLEAU XVIII

T°C	1100	1150	1200	1250	1300
$D_a \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$	$0,79 \cdot 10^{-17}$	$5,38 \cdot 10^{-17}$	$4,37 \cdot 10^{-16}$	$3,02 \cdot 10^{-15}$	$1,12 \cdot 10^{-14}$
$\lg D_a$	$\overline{18,90}$	$\overline{17,73}$	$\overline{16,4}$	$\overline{15,48}$	$\overline{14,05}$

Ces résultats permettent de conclure à la validité de l'équation 21 pour l'interprétation de la deuxième étape linéaire du frittage de particules submicroniques. De plus, ils conduisent à émettre l'hypothèse que c'est finalement la diffusion du cation, c'est-à-dire de l'espèce dont le coefficient de diffusion est le plus élevé, qui contrôle la vitesse de cette deuxième étape linéaire.

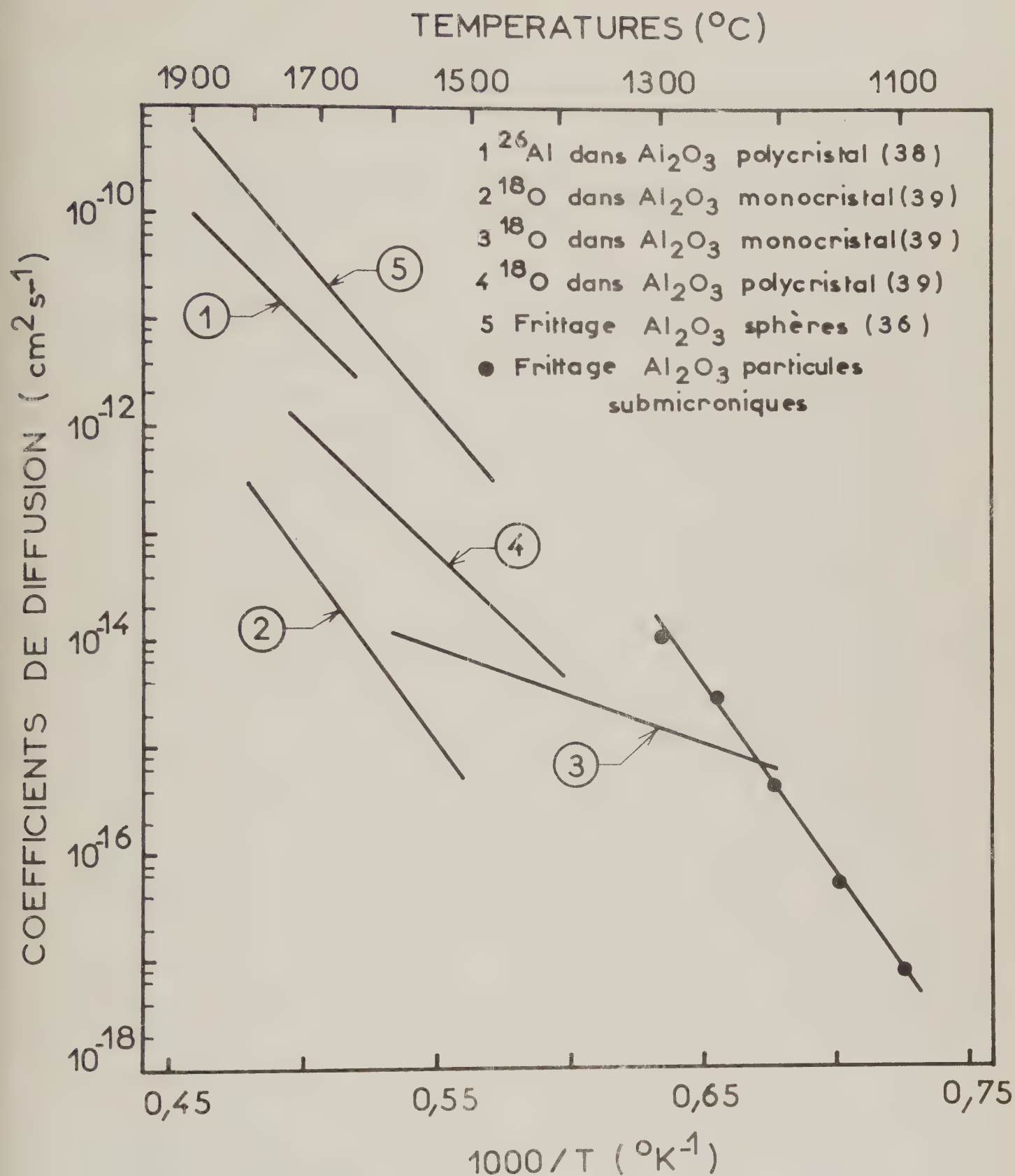


Figure 36 : Coefficients apparents de diffusion comparés aux données bibliographiques sur la diffusion dans l'alumine.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

L'étude du frittage de particules d'oxydes de dimensions submicroniques (TiO_2 , Al_2O_3) a montré des aspects très particuliers du comportement des solides très divisés.

La très grande réactivité de ces oxydes, liée à leur état de division, nécessite des vitesses de mise en température très rapides pour suivre dans des conditions isothermes le retrait des comprimés confectionnés avec ces oxydes. La technique utilisée (chauffage éclair) a rendu possible cette étude puisqu'elle permet de porter un échantillon à la température désirée en quelques secondes. Les résultats cinétiques obtenus ont permis de mettre en évidence l'existence d'une loi linéaire pour l'évolution du taux de retrait en fonction du temps. Cette loi, inhabituelle, ne peut être interprétée avec les modèles généralement proposés pour le frittage des oxydes. Ceci a été confirmé par l'examen de l'évolution de la texture de comprimés de particules submicroniques au cours du frittage. Pour ces particules, deux modèles sont alors proposés selon leur taille. Le modèle de sphères sécantes sans formation de col au niveau de l'intersection permet de décrire le comportement des particules sphériques dont le diamètre est de l'ordre d'un millier d'Ångströms. Pour des diamètres de particules dix fois plus petits (une centaine d'Ångströms), il est préférable de décrire l'ensemble du comprimé comme un solide polycristallin poreux. Des équations cinétiques associées à ces modèles peuvent alors être établies. Selon ces équations, la variation du taux de retrait des comprimés est du premier ordre par rapport au temps, loi de variation qui est observée expérimentalement.

Lorsque le système est constitué d'un ensemble de particules polyédriques polydispersées, le retrait ne varie plus linéairement mais selon une puissance du temps inférieure à un. Il n'est plus possible de décrire un tel système à l'aide d'un modèle simple et par conséquent il est difficile d'établir dans ce cas une équation cinétique.

L'application des équations cinétiques lorsque le retrait évolue de manière directement proportionnelle au temps permet de discuter les phénomènes qui contrôlent le transport de matière au cours du frittage. Cependant, l'étape linéaire initiale (10 à 20 premières secondes du frittage) ne peut être interprétée à l'aide de cette équation car la très grande vitesse de mise en température ne permet pas au solide d'atteindre pendant cette période, son équilibre

thermodynamique alors que cet équilibre est supposé être réalisé dans le modèle servant à établir l'équation cinétique. Par contre lorsque la deuxième étape linéaire d'évolution du retrait en fonction du temps apparaît, les valeurs de l'énergie apparente d'activation sont compatibles avec des valeurs d'énergie d'activation de diffusion dans les oxydes métalliques. L'application des équations cinétiques établies pour le frittage de particules submicroniques, aux résultats expérimentaux, conduit à des valeurs de coefficients apparents de diffusion voisines des valeurs des coefficients de diffusion du cation.

Cette étude du frittage a particulièrement mis en évidence l'influence de la texture initiale du solide sur sa réactivité. Par ailleurs, l'effet de "dopage" provoqué par la présence de faibles quantités d'ions pentavalents dans le réseau du dioxyde de titane, montre que la présence de ces ions n'a pas pour seul effet d'induire des ions Ti^{3+} qui sont mis en évidence par la résonance paramagnétique électronique, mais également provoque l'apparition de défauts (lacunes anioniques ou cationiques) intervenant dans le transport de matière qui a lieu au cours du frittage.

Ce travail montre l'intérêt de l'étude des solides très divisés qui semblent justifier d'une place particulière dans l'état solide et qui ont même été considérés comme un quatrième état de la matière ⁽⁴⁰⁾.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) C. HERRING. "The physics of powder metallurgy". Ed. W.E. Kinston, Mc Graw Hill Book Company, New-York - Toronto - London - 1951, p.143.
- (2) G.C. KUCZYNSKI. J. Appl. Phys. 1949, 20, 1160.
- (3) R. CAILLAT, J.P. CUER, J. ELSTON, F. JUILLET, R. POINTUD, M. PRETTRE et S.J. TEICHNER. Bull. Soc. Chim., 1959, p.152.
J.P. CUER, J. ELSTON et S.J. TEICHNER. Bull. Soc. Chim., 1961, p.81, 89 et 94.
- (4) M. FORMENTI, F. JUILLET, P. MERIAUDEAU, S.J. TEICHNER et P. VERGNON. J. Coll. Inter. Sci., 1972, 39, 79.
- (5) P. VERGNON, F. JUILLET, J. ELSTON et S.J. TEICHNER. Rev. Hautes Tempér. et Refract., 1964, 1, 27.
- (6) P.G. VERGNON, F.E. JUILLET, M.P. ASTIER et S.J. TEICHNER. "Sciences of Ceramics" Volume 5, Ed. Brosset and Knopp, Sweedish Institute for Silicate Research. Gothenburg (Suède) 1970, p.47.
- (7) J. FRENKEL. J. of Physics, 1945, 9, 385.
- (8) G.C. KUCZYNSKI. Trans A.I.M.E., 1949, 185, 169.
- (9) D.W. READY. J. Appl. Phys., 1966, 37, 2309.
- (10) G.C. KUCZYNSKI. J. Appl. Phys., 1950, 21, 632.
- (11) G.C. KUCZYNSKI. J. Metal, 1949, 1, 169.
- (12) G. CIZERON. C.R. Acad. Sc., 1957, 244, 2047.
- (13) P.J.L. REIJNEN. "La non-stoechiométrie" par R. COLLONGUES Ed. Masson et Cie, Paris, p.204.
P.J.L. REIJNEN. Proc. 6th Intern. Symp. on the reactivity of solids (schemectady, 1968) Ed. J.W. Mitchell, R.C. de Vries, R.W. Roberts and P. Cannon. John Wiley and Sons 1969, p.99.
- (14) G.C. KUCZYNSKI. "Modern developments in powder metallurgy", vol.1, Ed. H.H. Hausner, Plenum Press, New York, 1966, p.332.
G.C. KUCZYNSKI. Bull. Soc. Fr. Ceram. 1968, 80, 45.
G.C. KUCZYNSKI. Interdiffusion and diffusional creep of oxides. (à paraître).
- (15) Y. ADDA et J. PHILIBERT. "La diffusion dans les solides". Institut National des Sciences et Techniques Nucléaires. Presses Universitaires de France, 1966, p.1064.
- (16) W. DESQUESNES et H. URBAIN. Analusis. 1972, 1, 34.

- (17) P. VERGNON. Thèse Université Claude Bernard. LYON. 1966.
- (18) P. VERGNON M. ASTIER, D. BERUTO, G. BRULA et S.J. TEICHNER. Rev. Intern. Hautes Temper. et Refract. 1972, 9, 271
- (19) B. POMMIER, F. JUILLET et S.J. TEICHNER. Bull. Soc. Chim., 1972, 4, 1268.
- (20) M. CHE, P.C. GRAVELLE et P. MERIAUDEAU. C.R. Acad. Sc., 1969, 268C, 768.
- (21) E.P. BARRET, L.G. JOYNER, P.H. HALENDA. J. Amer. Chem. Soc., 1951, 73, 373.
- (22) P. MERIAUDEAU. Thèse. Université Claude Bernard. LYON. 1970.
- (23) C. HERRING. J. Appl. Phys., 1950, 21, 437.
- (24) D.L. JOHNSON. Physics of sintering, 1969, 113, B 1.
- (25) L. BERRIN, D.L. JOHNSON. "Sintering and related phenomena" Ed. G.C. Kuczynski, N.A. Hooton, C.F. Gibbon, Gordon and Breach Sciences Publishers New York. London. Paris, 1967, p.369.
- (26) B. Ya. PINES. Usp. Fiz Nauk, 1954, 52, 501.
- (27) D.L. JOHNSON. J. Appl. Phys., 1969, 40, 192.
- (28) Y. ADDA et J. PHILIBERT. "La diffusion dans les solides". Institut National des Sciences et Techniques Nucléaires. Presses Universitaires de France, 1966, p.291.
- (29) R.L. COBLE. J. Amer. Ceram. Soc., 1958, 41, 55.
- (30) F.R.N. NABARRO. Report of a conference on the Strength of solids, Physical Society, London, 1948, p.75.
- (31) D.H. WHITMORE et TOSHIKO KAWAI. J. Amer. Ceram. Soc., 1962, 45, 375.
- (32) H.U. ANDERSON. J. Amer. Ceram. Soc., 1967, 50, 235.
- (33) H.M. O'BRYAN Jr et G. PARRAVANO. Mater. Sci. Eng., 1966, 1, 177.
- (34) R. HAUL, D. JUST et G. DÜMBGEN. "Reactivity of Solids" Proc. 4th Intern. Symp. React. Solids, (Amsterdam 1960) Ed. J.H. de Boer, 1961, p.65.
R. HAUL et G. DÜMBGEN. J. Phys. Chem. Solids, 1965, 26, 1.
- (35) D.A. VENKATU et L.E. POTEAT. Mater. Sc. Eng., 1969/70, 5, 258.
- (36) G.C. KUCZYNSKI, L. ABERNETHY et J. ALLAN. "Kinetic of high temperature processes" Ed. W.D. Kingery (M.I.T. press), 1959, p.147.
- (37) D.L. JOHNSON et I.B. CUTLER. J. Amer. Ceram. Soc. 1963, 46, 545.
- (38) A.E. PALADINO et W.D. KINGERY. J. Chem. Phys., 1962, 37, 957.
- (39) Y. OISHI et W.D. KINGERY. J. Chem. Phys., 1960, 33, 480.
- (40) H. HEYWOOD, "A survey of powder applications". Symposium at the Royal Institution, LONDON, September 1960.

Vu.

Les membres du jury :

[Handwritten signatures of jury members]
Heil
Laff
Dilecary
Dany
Pitard

Vu et approuvé.

Le Directeur de l'U.E.R.
de

Le Directeur de l'U.E.R. de CHIMIE-BIOCHIMIE.

[Handwritten signature of the Director]

Vu et accordé le permis d'imprimer.

Lyon, le 26 octobre 1972

Le Président de l'Université
Claude Bernard,

[Handwritten signature]
J. BOIDIN

